









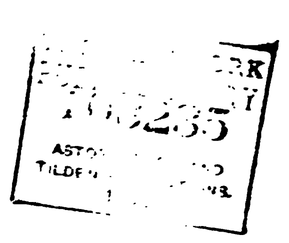




LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE



VORWORT.

Immer grösser wird die Zahl derjenigen, welche zu den Zwecken ihres Berufes eine genauere Kenntnis der chemischen Thatsachen erstreben. Ist doch die chemische Wissenschaft mit den mannigfaltigsten Erscheinungen in Natur und Leben von jeher aufs Engste verknüpft! Es fehlt aber gegenwärtig an einem Lehrbuche, welches diese Verknüpfung auf rein wissenschaftlicher und moderner Grundlage genügend zum Ausdruck bringt und durch die Vielseitigkeit des Gebotenen den an sich trockenen Stoff anregender zu gestalten sucht. Zuverlässige Angaben über Eigenschaften und Verhalten der Stoffe wird man freilich in erster Linie von einem chemischen Lehrbuche verlangen können und schon in dieser Hinsicht war manche Lücke auszufüllen, da unsere grossen Handbücher die von verschiedenen Autoren gefundenen, häufig sehr stark von einander abweichenden Zahlenwerthe meist kritiklos aneinanderreihen. Selbst die richtigsten Daten werden aber für den Lesenden und Lernenden doch nur todtes Material bleiben, wenn das Buch nicht auch das Vorkommen der Stoffe auf geologischer Grundlage dem Verständnisse näherbringt, ihre therapeutischen und toxischen Wirkungen genügend berücksichtigt und der Bedeutung der Stoffe für das tägliche Leben durch Besprechung ihrer mannigfaltigen Anwendungen, sowie durch möglichst vollständige statistische Angaben über Productions- und Preisverhältnisse gerecht wird. Auch die historische Entwickelung darf dabei nicht unberücksichtigt bleiben.

Die Ziele des vorliegenden Lehrbuches decken sich wesentlich mit dem, was seinerzeit Gorup-Besanez (* 1817, † 1878), gestützt

auf ein umfangreiches Wissen auf dem Gesammtgebiete der Naturwissenschaften und der Medicin, in seinem „Lehrbuch der Chemie" bereits erreicht hat. In der That ist mir Gorup-Besanez' letzte Ausgabe eigener Hand (6. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1876) ein wichtiges Hülfsmittel bei meinen Arbeiten gewesen und ich würde nicht anstehen, vorliegendes Buch als die achte Auflage des Gorup-Besanez'schen Werkes zu bezeichnen, wenn nicht der veränderte Stand der Wissenschaft nach den seitdem verflossenen 22 Jahren doch eine ganz fundamentale Umarbeitung nothwendig gemacht hätte.

Dem ersten einleitenden Theile war schon aus dem Grunde eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil die classische „Einleitung in die moderne Chemie" von A. W. Hofmann den heutigen Anforderungen nicht mehr genügt. Die dem Chemiker zu Gebote stehenden physikalischen Methoden sind viel mannigfaltiger geworden, die Gesetze aber lassen sich in einfachere Form fassen und erlangen gleichzeitig eine erweiterte Gültigkeit. Dies gilt namentlich von der nach Dulong und Petit benannten Regel.

Der specielle Theil zerfällt naturgemäss in zwei Abschnitte. Der so lange räthselhafte Unterschied zwischen Metallen und Metalloïden liegt nun klar vor uns und es zeigt sich, dass unsere älteren Meister mit ganz richtigem Gefühl diese beiden Hauptgruppen von Elementen der Eintheilung des Stoffes zu Grunde gelegt haben. Den Schluss bildet das natürliche System der Grundstoffe zusammen mit einigen anderen Capiteln, die bereits ein eingehenderes chemisches Verständnis voraussetzen und dem Anfänger nichts bieten würden.

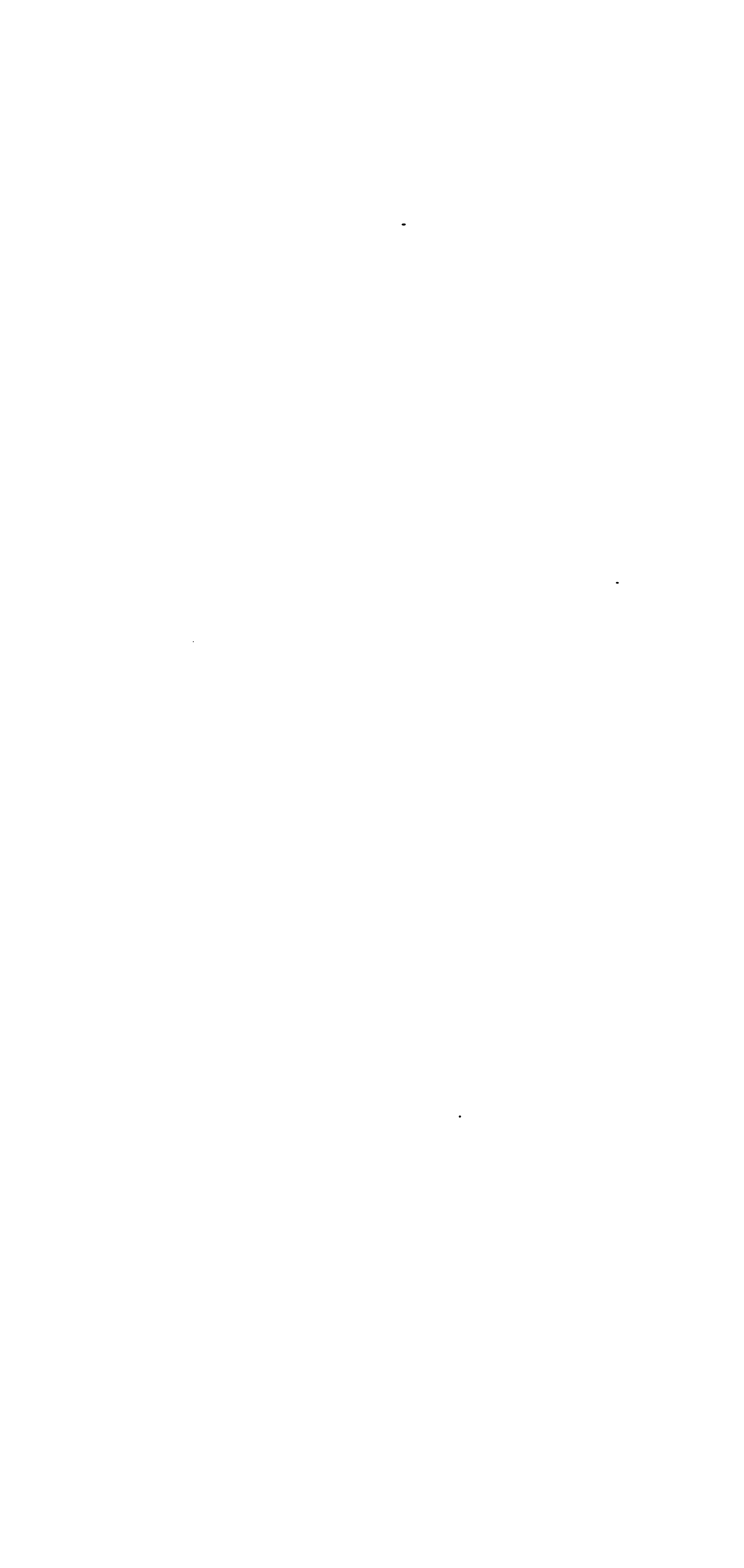
Eine den gegenwärtigen Bedürfnissen des Chemikers entsprechende mathematische Grundlage ist in ganz knapper und elementarer Form dem ersten, allgemeinen Theile vorangeschickt worden. Für die Atomgewichte wurde, da nunmehr das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff mit grosser Genauigkeit bekannt ist, an der Dalton'schen Einheit festgehalten und den Zahlenwerthen, mit wenigen nothwendigen Aenderungen, die Berechnungen von Clarke (Am. Chem. Journ. 1894, XVI, 3) zu Grunde gelegt. Diejenigen Fachgenossen, welche mit Berzelius den Sauerstoff als Grundlage der Atomgewichte vorziehen, finden eine umgerechnete Tabelle

auf Seite 96. Die dem Buche beigegebene kleine Rechentafel, bereits in fünfzehnjähriger Lehrthätigkeit erprobt, wird sich hoffentlich nun auch in weiteren Kreisen Freunde erwerben.

Die Verlagsbuchhandlung hat meine Arbeiten durch sachgemässe Wiedergabe aller Vorlagen nach Kräften gefördert, speciell die ganz neuen, direct nach dem Spectroskop gezeichneten Spectraltafeln in ihrer eigenen Officin sehr sorgfältig in Farbendruck ausgeführt. Ihr gebührt für die würdige Ausstattung des Buches mein aufrichtiger Dank.

Halle a. S., im Juli 1898.

Prof. Dr. H. Erdmann.



INHALTSVERZEICHNIS.

Erster Theil: Einleitung in die Chemie.

S. 1 bis 81.

Zweiter Theil: **Metalloide.**

S. 82 bis 500.

Hauptgase (O, H, N). S. 84 bis 226.

Dritter Theil: **Metalle.**

S. 501 bis 718.

Alkalimetalle (K, Rb, Cs, Na, Li). S. 501 bis 540.

Gruppe der Edelmetalle (Au, Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru).
S. 692 — 718.

Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen. S. 718 — 728.

Figuren.

Uebersicht über die in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

Farbige Tafeln.

Einleitung in die Chemie.

Nothwendige Vorkenntnisse über Zahl, Maass und Gewicht.

Die Zahlen.

Weil der Mensch von Anfang an mit Hülfe der zehn Finger gezählt hat, so spielt die Zahl 10 bei der Anordnung der Zahlen (den Zahlensystemen) eine ganz besondere Rolle. Man nennt solche Zahlensysteme Decimalsysteme oder dekadische Zahlensysteme, weil zehn auf Lateinisch *decem* und auf Griechisch δέκα (*deka*) heisst.

Wir benutzen jetzt zwei solche Systeme: Das römische Zahlensystem ist ein unvollkommenes, das arabische Zahlensystem ein sehr vollkommenes Decimalsystem.

Das römische Zahlensystem.

Im römischen Zahlensystem wird die Einheit durch einen Strich bezeichnet; die neben einander gestellten Striche werden zusammengezählt (addirt):

I	II	III	IIII
eins	zwei	drei	vier,

für fünf, zehn, fünfzig, hundert, fünfhundert, tausend giebt es besondere Zeichen, die zum Theil die Anfangsbuchstaben der lateinischen Zahlwörter sind (C gleich *centum*, hundert; M gleich *mille*, tausend):

V	X	L	C	D	M
fünf	zehn	fünfzig	hundert	fünfhundert	tausend.

Diese Zeichen werden so mit einander zusammengesetzt, dass immer das grösste Zahlzeichen zuerst, das kleinste zuletzt geschrieben wird, z. B. CXVI gleich hundertundsechzehn. Setzt man dagegen eine kleine Zahl vor ein grösseres Zahlzeichen, so bedeutet dies, dass die kleinere Zahl von der grösseren abzuziehen (zu subtrahiren) ist, z. B.:

IV	IX	XC	CIC
vier	neun	neunzig	einhundertneunundneunzig.

Mitunter kann daher im römischen Zahlensystem ein und dieselbe Zahl in sehr verschiedener Weise geschrieben werden:

MDCCCLXXXXVIII oder MDCCCIIC
tausendachthundertachtundneunzig.

Wegen dieses Umstandes und der Schwierigkeit, welche die römischen Ziffern beim Malnehmen (Multipliciren) und beim Theilen (Dividiren) darbieten, findet das römische Zahlensystem nur eine beschränkte Anwendung.

Das arabische Zahlensystem.

Während das soeben beschriebene römische Zahlensystem noch für zehn, fünfzig, hundert und höhere Vielfache von zehn besondere Zeichen besitzt, begnügt sich das arabische Zahlensystem mit den zehn Zahlzeichen: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 0, denen aber je nach ihrer Stellung eine verschiedene Bedeutung zukommt.

Neben einander gestellte Zahlenzeichen werden im arabischen Zahlensysteme zwar auch addirt, aber so, dass einer um eine Stelle links stehenden Zahl immer der zehnfache Werth zukommt: z. B. 12 bedeutet das Zehnfache von 1 vermehrt um 2; also 12 gleich 10 + 2 (sprich: zehn plus zwei).

237 bedeutet 7 vermehrt um das Zehnfache von 3 und das 10 mal Zehnfache von 2:

$$237 = 2.10.10 + 3.10 + 7 = 200 + 30 + 7.$$

Bei dem arabischen Zahlensysteme spielt die Null, die die Römer nicht kannten, eine besondere wichtige Rolle, wie man aus folgender Zusammensetzung ersieht:

1, 10, 100, 1000, 10 000, 100 000, 1 000 000.

Durch das Ansetzen einer Null (welche das Fehlen von Einern bedeutet), erlangt die 1 den zehnfachen Werth, und den hundertfachen, wenn durch zwei Nullen angedeutet wird, dass die Einer und auch die Zehner fehlen. Durch dieses System kann man bereits recht grosse Zahlen, welche sich mit dem römischen Systeme gar nicht mehr schreiben lassen, durch verhältnissmässig wenig Ziffern (Zahlzeichen) wiedergeben. Für ganz grosse Zahlen benutzt man aber das System der Potenzen von 10, die so geschrieben werden, dass rechts oben von einer 10 in kleiner Schrift angegeben wird, wie oft eine 1 mit 10 multiplicirt werden soll, z. B. 10^3, gesprochen: „zehn hoch drei“ oder „zehn zur dritten Potenz“, kürzer „10 zur Dritten“ bedeutet $1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10$ gleich 1000; 10^2 gesprochen: „10 hoch 2“ oder „10 zur Zweiten“ (10 zum Quadrat) bedeutet 100. 10^0 bedeutet 1; 10^1 bedeutet 10.

Potenzen von 10.

$$10^0 = 1 = 1$$
$$10^1 = 1 \cdot 10 = 10$$
$$10^2 = 1 \cdot 10 \cdot 10 = 100$$
$$10^3 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1\,000$$
$$10^4 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 10\,000$$
$$10^5 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 100\,000$$
$$10^6 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1\,000\,000.$$

10^n wird also in arabischen Ziffern durch eine Eins mit *n* Nullen wiedergegeben. Bei der Potenz 10^n heisst *n* der Exponent von 10.

Im arabischen Zahlensystem bedeutet jede folgende Ziffer zehnmal so wenig als die vorhergehende: z. B. bei 235 bedeutet die 2 Hunderte, die 3 Zehner und die 5 Einer. Man kann nun dieses System dadurch erweitern, dass man es über die Einer hinaus nach rechts hin fortsetzt; man setzt dann hinter die Einer ein Komma. So bedeutet z. B. 12,5 (sprich zwölf Komma fünf):

Decimalbrüche.

$$10 + 2 + {}^5/_{10} = 12^1/_2.$$

Durch solche Decimalbrüche lassen sich nun auch die negativen Potenzen von 10 ausdrücken:

Negative Potenzen von 10.

$$10^0 = 1 = 1{,}0$$

$$10^{-1} = \frac{1}{10} = 0{,}1$$

$$10^{-2} = \frac{1}{10 \cdot 10} = \frac{1}{100} = 0{,}01$$

$$10^{-3} = \frac{1}{10 \cdot 10 \cdot 10} = \frac{1}{1000} = 0{,}001.$$

10^{-n} schreibt man also als Decimalbruch so, dass man vor eine Eins n Nullen setzt und hinter die erste Null ein Komma.

Setzt man in dem Ausdrucke 10^n für n die ganze Reihe der negativen und positiven ganzen und gebrochenen Zahlen, so ändert sich die Grösse 10^n derart, dass man die ganze Reihe der positiven Zahlen, von den kleinsten Brüchen bis zu den grössten Zahlen erhält. Man nennt dann den Exponenten n den Logarithmus der Zahl 10^n; 10^n wird der Antilogarithmus oder Numerus von n genannt. Die Logarithmen sind Zahlen, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, dass das Addiren der Logarithmen dem Multipliciren ihrer Antilogarithmen entspricht, und ebenso das Subtrahiren der Logarithmen von einander dem Dividiren ihrer Antilogarithmen durch einander. Aus diesem Grunde dient eine Logarithmentafel wesentlich zur Vereinfachung der elementaren Rechnung. Für chemische Rechnungen genügt eine vierstellige Logarithmentafel, wie sie umstehend wiedergegeben ist (S. 4 bis 7).

Logarithmen.

Früher hatte jeder kleinere oder grössere Staat sein besonderes Längenmaass; auch in demselben Lande wurden verschiedene Dinge mit verschiedenen Längenmaassen gemessen, z. B. Kleiderstoffe nach Ellen, Menschen nach Fuss oder Schuh, Grundstücke und Aecker nach Ruthen. „Man kann sich kaum einer Uebertreibung schuldig machen", so klagte hierüber seiner Zeit August Wilhelm v. Hofmann, „wenn man von den Hemmnissen spricht, welche diese Maassverwirrung dem Sammeln und Vergleichen der von verschiedenen Nationen gewonnenen Erfahrungen oder verschiedene Länder betreffenden statistischen Nachrichten entgegenstellt. Die ernstesten Bestrebungen scheitern an dieser rein äusserlichen Schwierigkeit, und die wichtigsten Schlussfolgerungen

Die Längenmaasse.

Logarithmen.

Nat. Zahl.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Proportionaltheile 1	2	3	4	5	6	7	8
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8

Logarithmen.

Proportionaltheile.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
04	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
82	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
59	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
34	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
09	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
82	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
53	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
24	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
93	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
62	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
29	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
95	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
61	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
25	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
88	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
51	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
13	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
33	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
92	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
51	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
08	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
65	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
21	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
76	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
31	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
91	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
43	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
94	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
45	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
95	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
45	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
42	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
38	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
85	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
31	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
77	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
23	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
68	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
12	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
56	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Antilogarithmen.

Proportionalt

Log.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
·00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2
·01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2
·02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2
·03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2
·04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2
·05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2
·06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2
·07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2
·08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2
·09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2
·10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2
·11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2
·12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2
·13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2
·14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2
·15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2
·16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2
·17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2
·18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2
·19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3
·20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3
·21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3
·22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3
·23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3
·24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3
·25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3
·26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3
·27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3
·28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3
·29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3
·30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3
·31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3
·32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3
·33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3
·34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4
·35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4
·36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4
·37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4
·38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4
·39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4
·40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4
·41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4
·42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4
·43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4
·44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4
·45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5
·46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5
·47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5
·48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5
·49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7

Antilogarithmen. Proportionaltheile.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

unterbleiben, weil ihnen die hinreichend breite Grundlage des Thatsächlichen fehlt, auf welcher alle wahre Wissenschaft beruht."

Der Meter.

Gegenwärtig haben alle Culturländer den **Meter** (vom griechischen *μέτρον*, *metron*, das Maass) als Längeneinheit angenommen, welcher gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Frankreich als Normalmaass aufgestellt und seit Gründung des Reiches auch in Deutschland das gesetzliche und allgemein übliche Längenmaass geworden ist. Der Meter (m) ist ein Naturmaass, das nicht, wie der Fuss, vom menschlichen Körper hergenommen ist, sondern von der weniger veränderlichen Grösse unserer Erdkugel. Misst man nämlich auf der Erdoberfläche 10 000 000 m (zehn Millionen Meter) ab, so hat man gerade ein Viertel des Erdumfanges zurückgelegt. Für grosse Strecken benutzt man auch 1000 m als besonderes Maass und nennt dieses Kilometer (vom griechischen *χίλιοι*, *chilioi*, Tausende) oder kurz km.

Der Kilometer.

10	km	=	10 000 m
1	„	=	1 000 „
0,1	„	=	100 „
0,01	„	=	10 „
0,001	„	=	1 „

Die Länge des **Erdmeridians** oder der Umfang eines grössten Kreises der Erdkugel, welcher durch die beiden Pole geht, beträgt also 40 000 km, der Erdquadrant ist 10 000 km lang [1]).

Kleine Längenmaasse.

Für kleine Längen benutzt man als Maass den Centimeter (cm), den Millimeter (mm) (vom lateinischen *centum* 100, *mille* 1000) und das Mikron (griechisch *μικρόν*, *mikron*, das Kleine).

1	m	=	100	cm	=	1 000	mm	=	1 000 000	μ
0,01	„	=	1	„	=	10	„	=	10 000	„
0,001	„	=	0,1	„	=	1	„	=	1 000	„
0,000 001	„	=	0,0001	„	=	0,001	„	=	1	„

Für die in der Physik und in der Chemie vorkommenden minimalen Entfernungen ist μ mitunter ein noch immer zu grosses Maass.

---

[1]) Obwohl seiner Zeit diese Messungen mit der grössten damals erreichbaren astronomischen Genauigkeit ausgeführt wurden, so hat sich doch bei der späteren Nachprüfung ergeben, dass diese Genauigkeit keine absolute war. Wie jede unserer Beobachtungen, so war auch jene Messung des Erdquadranten mit einem Beobachtungsfehler behaftet. Man hat deswegen das einmal angenommene Metermaass nicht etwa verlassen bezw. corrigirt, sondern betrachtet den in Paris aufbewahrten, aus möglichst unveränderlichem Material (Platiniridium) angefertigten Meterstab, nach welchem die Meterstäbe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und anderer officieller Messinstitute angefertigt und verglichen worden sind, als das Normalmaass, obwohl, mit diesem Maasse gemessen, die Länge des Erdquadranten jetzt nicht zu 10 Millionen Metern, sondern von **Clarke** im Jahre 1880 zu 10 001 869 m ermittelt worden ist.

Im Folgenden wird daher, wo es sich um so kleine Grössen handelt, $^1/_{1000}\,\mu$ als $m\mu$ bezeichnet werden[1].

Von den alten, noch hier und da gebrauchten Längenmaassen sei bemerkt, dass ein Fuss etwa $^1/_3$ m, eine Elle $^2/_3$ m, eine Meile $7^1/_2$ km ist.

Flächenmaasse.

Die Einheit des Flächenmaasses ist der Quadratmeter (qm) oder 1 m im Geviert. Wenn wir nun den Quadratmeter mit dem Quadratkilometer (qkm) vergleichen, so ergiebt sich die sehr wichtige Thatsache, dass diese Flächenmaasse durchaus nicht in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die entsprechenden Längenmaasse, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

1 cm	=	10 mm,	1 qcm	=	100 qmm,
1 m	=	100 cm,	1 qm	=	10 000 qcm,
1 m	=	1000 mm,	1 qm	=	1 000 000 qmm,
1 km	=	1000 m,	1 qkm	=	1 000 000 qm.

Grundstücke misst man auch nach Ar (a) und Hektar (ha, vom griechischen ἑκατόν, *hekaton*, hundert).

1 a = 100 qm, 1 ha = 100 a = 10 000 qm,
1 qkm = 100 ha = 10 000 a = 1 000 000 qm.

Die Raummaasse.

Die Einheit des Raumes ist der Cubikmeter oder Raummeter (cbm). Von kleineren Raummaassen sind die gebräuchlichsten der Cubikdecimeter (cdm) und der Cubikcentimeter (ccm). Wenn wir diese verschiedenen Raummaasse mit einander vergleichen, so zeigt sich, dass sie unter einander nicht in demselben Verhältnisse stehen, wie die entsprechenden Längenmaasse (m, dm, cm), aber auch nicht in demselben Verhältnisse, wie die entsprechenden Flächenmaasse (qm, qdm, qcm):

1 m	=	10 dm	=	100 cm,
1 qm	=	100 qdm	=	10 000 qcm,
1 cbm	=	1000 cbdm	=	1 000 000 ccm.

Die Dimensionen.

Linien werden nur nach einer Richtung gemessen, nämlich nach ihrer Länge; Flächen nach zwei Richtungen, nämlich nach ihrer Länge und Breite; räumliche Grössen nach drei Richtungen, nämlich nach Länge, Breite und Höhe. Diese Richtungen nennt man Dimensionen. Eine Linie hat also eine Dimension, eine Fläche zwei Dimensionen, ein Körper drei Dimensionen. Diese Dimensionen gleichen vollständig den Potenzen; daher schreibt man z. B. statt qcm auch cm^2, statt ccm auch cm^3.

[1]) Man sieht ab und zu diese Grösse als $\mu\mu$ bezeichnet, während doch offenbar nach der Analogie von mm für ein Tausendstel m, mg für ein Tausendstel g, ein Tausendstel μ als $m\mu$ bezeichnet werden muss. Da μ ein Millionstel Meter ist, so könnte man sich unter $\mu\mu$ offenbar nichts Anderes denken, als ein Billionstel Meter. Für ein so kleines Maass ist aber bis jetzt kein Bedürfniss vorhanden.

Rechnung mit mehr als drei Dimensionen.

Den Inhalt einer rechtwinklig begrenzten Fläche oder eines rechtwinklig begrenzten Raumes erhält man, indem man die Dimensionen misst und mit einander multiplicirt. So ist z. B. der Flächeninhalt eines Blattes Papier von 15 cm Länge und 10 cm Breite gleich $15 . 10 = 150$ cm. Der Inhalt eines Bausteines von 4 dm Länge, 3 dm Breite und 2 dm Höhe ist gleich $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ dm. — Bei Rechnungen aus dem Gebiete der Physik und Chemie begegnen wir aber sehr häufig Ausdrücken von mehr als drei Dimensionen. Es hat damit keineswegs, wie der Laie oft annimmt, irgend welche mystische oder räthselhafte Bewandnis, sondern bedeutet weiter nichts, als dass der betreffende Ausdruck von mehr als drei veränderlichen Grössen abhängig ist. Ausser Länge, Breite und Höhe kann als eine solche veränderliche Grösse (als vierte Dimension) z. B. die Zeit, die Temperatur, der Druck, eine Geschwindigkeit u. a. m eintreten.

Functionen.

Jeder mathematische Ausdruck, welcher von einer veränderlichen Grösse abhängig ist, kann eine Function dieser Grösse genannt werden. So ist z. B. der Rauminhalt eines Bausteines eine Function seiner Länge, Breite und Höhe, also seiner drei Dimensionen. Sein Gewicht ist ausserdem noch eine Function des Materiales, aus welchem der Baustein besteht. Die Menge von Wasser, welche aus einem Rohre ausfliesst, ist eine Function des Querschnittes, aber auch des Druckes und endlich noch eine Function der Zeit, während welcher man das Wasser fliessen lässt. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Stein in einem bestimmten Augenblicke fällt, ist in erster Linie eine Function der Zeit, während welcher der Stein sich bereits im frei fallenden Zustande befindet; die Verzögerung jedoch, welche diese Geschwindigkeit durch den Luftwiderstand erleidet, ist eine Function von der Gestalt und der Schwere des fallenden Steines.

Differentialrechnung.

Aendert sich eine variable Grösse, so ändert sich auch ihre Function, sei es, dass sie gleichzeitig mit der Variabeln zunimmt, sei es, dass sie sich im entgegengesetzten Sinne verändert. Das Verhältnis dieser Aenderungen zu bestimmen, ist Gegenstand der Differentialrechnung. Sie erreicht diesen Zweck, indem sie stets nur sehr kleine Aenderungen der variablen Grösse betrachtet und mit den entsprechenden ebenfalls sehr kleinen Aenderungen ihrer Function vergleicht. Das Rechnen mit solchen sehr kleinen Aenderungen oder Differentialen gestaltet sich nun dadurch sehr elegant, dass man die Summen, Differenzen und Producte dieser minimalen Grössen einfach vernachlässigen kann, während ihr Quotient, der Differentialquotient, einen endlichen Werth behält, welcher uns angiebt, wie die Function sich von jener variabeln Grösse ableitet. Die Ableitung einer linearen Function ist eine Constante, aber von einer mehrdimensionalen Function kann man noch eine zweite und dritte Ableitung ausrechnen, ehe man zu einer constanten Grösse gelangt. Ein sehr zutreffendes Bild von dem Wesen der Ableitung giebt das Gefälle

Ableitung.

eines Flusses, Weges, Bergabhanges u. a. m. Auch dieses Gefälle kann constant sein, wenn nämlich das Flussbett oder der Abhang sich ganz gleichmässig thalwärts senkt; in den meisten Fällen ist es aber noch eine veränderliche Grösse, die an verschiedenen Stellen verschiedene Werthe annimmt.

Das Gefälle als volksthümlicher Ausdruck für Differentialquotient.

Das metrische Gewichtssystem.

Die Einheit unseres Gewichtssystemes ist das Gewicht eines Cubikcentimeters kalten Wassers (etwa ein Fingerhut voll Wasser), gemessen bei + 4°. Diese Gewichtseinheit nennt man Gramm (g), von γϱάμμα (*gramma*), einem altgriechischen kleinen Gewichte. Von grösseren Gewichtseinheiten ist am gebräuchlichsten das Kilogramm (kg) oder das Gewicht eines Liters Wassers und die Tonne (t) oder das Gewicht eines Cubikmeters Wasser; seltener gebraucht man die Bezeichnungen Dekagramm (10 g) und Hektogramm (100 g).

Das Gramm als Gewichtseinheit.

1 Liter Wasser wiegt 1 kg.

$$1\,t = 1000\,kg = 1\,000\,000\,g.$$

Für kleinere Gewichte braucht man als Einheit das Milligramm (mg). Nebenbei muss man sich auch die Ausdrücke Decigramm (0,1 g) und Centigramm (0,01 g) merken.

$$1\,mg = 0{,}001\,g = 0{,}000\,001\,kg,$$
$$1\,g = 1000\,mg,$$
$$1\,kg = 1000\,g = 1\,000\,000\,mg.$$

Die Hauptvorzüge dieses Gewichtssystems sind folgende: Es ist ein rationelles Gewicht, da es von dem Längenmaasse der Erde abgeleitet ist. Es entspricht dem Decimalsysteme; die Rechnungen damit werden daher ausserordentlich einfach und bequem, da alles Rechnen mit gemeinen Brüchen wegfällt, und es steht in der innigsten und einfachsten Beziehung zum Maasse überhaupt, und insbesondere zum Hohl- und Körpermaasse. Aus dem Maasse einer Flüssigkeit können wir daher, wenn uns ihre Dichtigkeit (s. unten) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen. Dasselbe gilt für die Gase; auch hier können wir, wenn uns ihre Dichtigkeit bekannt ist, aus ihrem Volumen unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen ihr Gewicht und umgekehrt sehr einfach ableiten.

Vorzüge des metrischen Gewichtssystems.

Andererseits hat das metrische System vom Standpunkte eines absoluten Maasssystems auch seine Mängel; die Grösse, von der der Meter abgeleitet ist, würde die Existenz unserer Erdkugel nicht überdauern und stellt insofern ein willkürliches Maass dar. Es hat daher auch nicht an Vorschlägen gefehlt, um zu einem allgemein gültigen Maasse zu gelangen; ein solches lässt sich aus dem Gebiete der Optik hernehmen. Die Wellenlänge des Natriumlichtes lässt sich nicht nur

mit irdischem Kochsalz ermitteln, sondern ist eine constante Grösse, die überall im Weltenraume, wo sich etwa Forscher befinden sollten, aus dem Spectrum der Sonne oder eines beliebigen Fixsternes bestimmt werden kann. Diese Grösse beträgt, in metrischem Maasse ausgedrückt:

$$\lambda = 590\,\mathrm{m}\mu = 0{,}59\,\mu = 0{,}000\,59\,\mathrm{mm} = 0{,}000\,000\,59\,\mathrm{m}.$$

Sehr grosse Entfernungen misst man auch mit einem der Optik entnommenen Maasse, indem man den Weg, welchen das Licht in der Zeiteinheit zurücklegt, als Längeneinheit wählt. Es ist

Eine Lichtsecunde	300 000 km,
Eine Lichtminute	18 Millionen km,
Eine Lichtstunde	1 080 Millionen km,
Ein Lichttag	25 920 Millionen km,
Ein Lichtjahr	$9{,}5 \cdot 10^{12}$ km.

Die Bedeutung dieser grossen Maasseinheiten wird dem Verständniss näher gerückt, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das Licht des Mondes in wenig mehr als einer Secunde zu uns gelangt, der Mond also eine Lichtsecunde von der Erde ab liegt, die Sonne acht Lichtminuten, der nächste Fixstern, der sogenannte Stern im Centauren, dagegen mehr als drei Lichtjahre (vgl. die Tafel am Schlusse des Buches).

Das Krith als chemische Gewichtseinheit.

Eine speciell chemische Gewichtseinheit ist das Gewicht eines Liters des leichtesten Gases, nämlich des Wasserstoffgases. Wägt man ein Liter Wasserstoffgas, also einen Cubikdecimeter, unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes, nämlich bei Null Grad und 760 mm Barometerstand, so erhält man die Zahl 0,089 95 g. Diese Zahl ist von grundlegender Bedeutung für die Berechnung der Gewichte bekannter Volumina nicht nur des Wasserstoffs, sondern auch aller anderen Gase, und man hat daher für dieses Gewicht, auf welches die Gewichte anderer Gase als Einheit bezogen werden, den Ausdruck Krith (von dem griechischen *κριθή*, *Krithe,* welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet) einzuführen versucht. Der Name Krith hat sich nicht allgemein eingebürgert, aber gleichwohl ist das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas: 0,089 95 g eine Zahl, welche man dem Gedächtnisse nicht sorgfältig genug einprägen kann, da sie die Grundlage für alle Rechnungen bilden wird, welche wir zur Ermittelung der Gewichtsverhältnisse gasförmiger Körper anstellen werden (vgl. beistehende Figur auf S. 13).

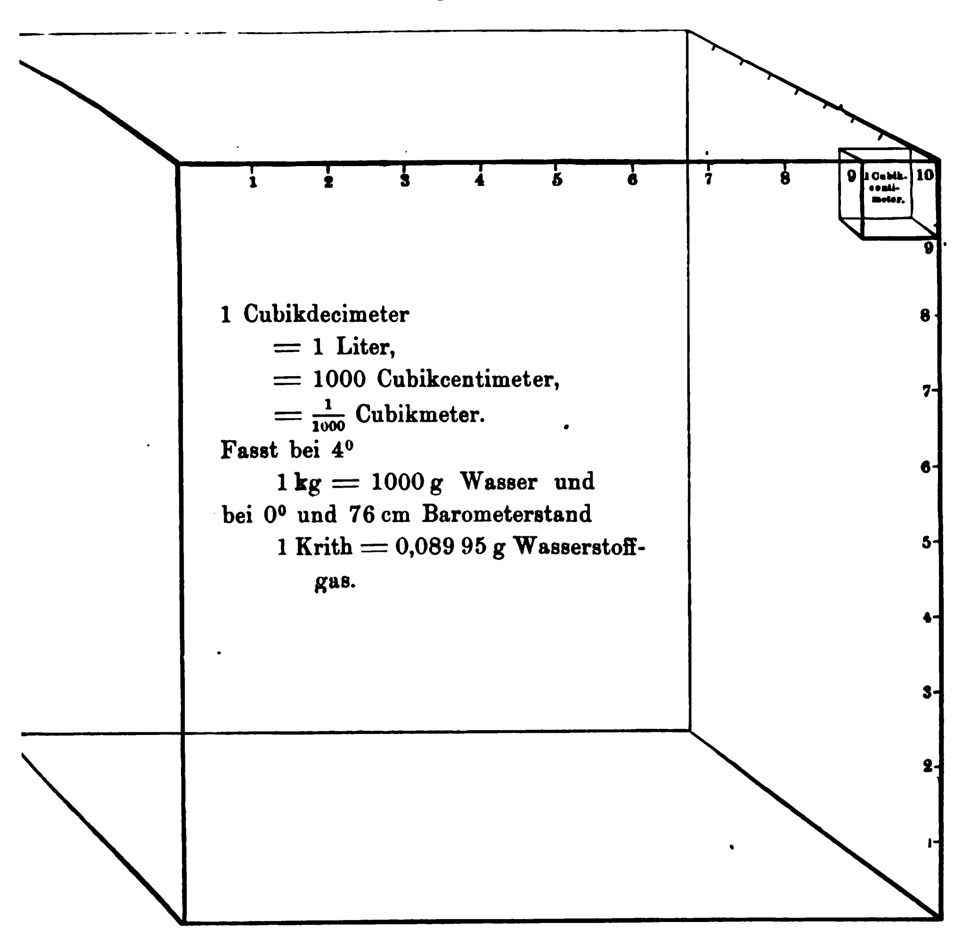
Einige ältere und fremde Gewichte.

Von älteren Gewichten ist bei uns noch sehr gebräuchlich das Pfund und der Centner, weil sich beide dem Grammgewichtssysteme recht gut anschliessen. Das deutsche Pfund hat gerade 500 g, ist also $^1/_2$ kg. Der alte Centner hatte 100 Pfund, ist also gleich 50 kg.

$^1/_2$ Pfund	=	250 g	=	0,25	kg,
$^1/_4$ Pfund	=	125 g	=	0,125	kg,
1 Centner	=	50 kg	=	0,05	t,
20 Centner	=	1000 kg	=	1	t.

Neuerdings rechnet man aber nicht mehr mit dem veralteten Centner, sondern lieber mit dem Metercentner oder Doppelcentner gleich 100 kg. Ein Metercentner hat also zwei alte Centner, und 10 Metercentner sind eine Tonne. Ganz veraltet ist auch das Loth gleich $^1/_{30}$ Pfund oder etwa 17 g; dagegen braucht man für 10 g mitunter

Fig. 1.



den Ausdruck Neuloth. Das Grammsystem ist von der ganzen civilisirten Welt angenommen. Die Engländer rechnen mitunter noch nach Pfund und Unzen: das englische sowie das russische Pfund ist kleiner als das deutsche und ebenso ist die englische Tonne nicht voll eine Metertonne (1000 kg). Ein russisches Pud gleich 40 russischen Pfunden ist 16,38 kg.

Masse und Gewicht als physikalische Begriffe.

Das Gramm als Gewichtseinheit ist gleichzeitig auch unsere Masseneinheit, und gerade darin liegt seine Bedeutung für die Chemie. Der Physiker versteht nämlich unter dem Ausdruck Gewicht lediglich den Druck, welchen ein Körper in Folge der Anziehung der Erde auf seine Unterlage ausübt; eine Grösse, welche nur mit Hülfe der Federwage gemessen werden kann, von der geographischen Lage des Beobachtungsortes abhängt und für alle chemischen Verhältnisse vollkommen gleichgültig ist. Die für chemische Beobachtungen übliche Wage, bei welcher auf zwei Wagschalen die Massen zweier verschiedener Körper mit einander verglichen werden, benutzt die Anziehungskraft der Erde lediglich als Hülfsmittel (Indicator), um zu erkennen, ob eine Masse die andere überwiegt; von der geographischen Ortslage ist sie gänzlich unabhängig, und würde auch z. B. an der Oberfläche des Mondes, wo die Federwage erst bei sechsfacher Belastung den gleichen Ausschlag geben könnte, vielleicht an Empfindlichkeit etwas abnehmen, im Uebrigen aber richtig functioniren. Alle Bestimmungen, welche mit der chemischen Wage vorgenommen werden, müssen also, wenn wir uns des in der Physik üblichen Ausdruckes bedienen wollen, als Bestimmungen der Masse verschiedener Substanzen bezeichnet werden. Der Begriff der Masse ist dabei vollkommen unabhängig von der Grösse der Erdanziehung. Man gewinnt am leichtesten eine elementare Vorstellung von dem Begriff der Masse, wenn man einen schweren Körper in der Hand wagerecht schnell hin und her schwingt und auf die Grösse der Kraft achtet, welche nothwendig ist, um seiner Bewegung die entgegengesetzte Richtung zu geben.

In der Chemie nennt man das Gewicht, was in der Physik als Masse bezeichnet wird.

Durch den Umstand, dass die mit der allgemein üblichen Wage ausgeführten Bestimmungen von den Physikern nicht als Gewichtsbestimmungen bezeichnet werden, ist eine gewisse Verschiedenheit des Ausdruckes in den beiden verwandten Wissenschaften üblich geworden, die so häufig zu Missverständnissen führt, dass schon der Anfänger gut daran thut, sie sich bei Zeiten einzuprägen. Im Folgenden werden alle mit Hülfe der chemischen Wage ermittelten Constanten, z. B. Atomgewichte, Moleculargewichte, Volumgewichte in der bei chemischen Werken ganz allgemein üblichen Weise auch fernerhin als Gewichte bezeichnet werden, obwohl alle diese Daten mit dem physikalischen Begriffe des „Gewichtes“ nichts zu thun haben, sondern, um in streng correcter physikalischer Sprache zu reden, lediglich über die Masse der fraglichen Körper etwas aussagen.

Specifische Gewichte.

Während 1 ccm Wasser 1 g wiegt, wiegt 1 ccm Quecksilber $13^1/_2$ g. Diese ausserordentlichen Verschiedenheiten in den Gewichten gleicher Maasse (Volumina) verschiedener Substanzen sind von grosser praktischer Bedeutung, wenn man, wie dies bei Flüssigkeiten sehr bequem ist, statt der Wage sich der Messgefässe bedient, also ein bestimmtes Quantum der Flüssigkeit nicht abwägt, sondern abmisst. Man hat

dann zu berücksichtigen, dass bei Wasser und allen sehr verdünnten wässerigen Flüssigkeiten ein Liter immer ungefähr ein Kilogramm wiegt, dass aber bei anderen Flüssigkeiten die Literzahl noch mit einer Zahl (Factor) multiplicirt werden muss, um die Anzahl von Kilogrammen zu erhalten. Man nennt diese Factoren specifische Gewichte oder Volumgewichte, im Gegensatze zu den absoluten Gewichten, welche wir durch die Wage direct ermitteln. Bei wässerigen Flüssigkeiten unterscheiden sich die specifischen Gewichte meist nicht sehr viel von der Einheit; ein Liter Milch, Blut, Bier, Wein z. B. wird in seinem Gewichte niemals sehr erheblich von dem Gewichte eines Liters Wassers (1 kg) abweichen. Bei wesentlich vom Wasser verschiedenen Flüssigkeiten erreichen dagegen die specifischen Gewichte ganz andere Werthe.

Wenn wir uns zum Beispiel vier Gefässe von genau demselben Rauminhalte machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir ihr Gewicht, so finden wir, dass dass Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 g. Die Zahlen 100, 80, 185, 1350 drücken also die Gewichte gleicher Volumina Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältniss dieser Zahlen wird sich natürlich ganz gleich bleiben, wenn die Gefässe nur so gross sind, dass sie 1 g Wasser fassen. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,5 g wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um $^2/_{10}$ leichter sein, als das Wasser, das Quecksilber aber 13,5 mal und das Vitriolöl $^{185}/_{100}$ mal schwerer.

Dichtigkeit und Volumgewicht.

Unter Dichtigkeit der Körper verstehen wir das Verhältnis ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so grössere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer als ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter als Wasser, oder was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichtigkeit und Volumgewicht fallen sonach hier zusammen.

Die Begriffe Dichtigkeit, Volumgewicht und specifisches Gewicht, die anscheinend gleichbedeutend für einander gesetzt werden können, unterscheiden sich durch die Art und Weise, in welcher man an die Betrachtung der Beziehung zwischen Raumerfüllung und Gewicht der verschiedenen Substanzen herantritt. Während man bei der Dichte eines Körpers an die Art und Weise denkt, wie die ihn zusammensetzenden kleinsten Theilchen räumlich mehr oder weniger eng gelagert sein mögen, ist das Volumgewicht lediglich ein Ausdruck für die Unterschiede, welche gleiche Maasse verschiedener Substanzen in ihren Gewichten zeigen. Der Begriff des specifischen Gewichtes hat sich da-

gegen ergeben, als man wesentlich aus praktischen Gesichtspunkten beobachtete, wie weit die Dichte anderer Körper von derjenigen des Wassers abweicht.

Wenn wir nämlich angeben wollen, welches das Volumgewicht eines Körpers sei, so können wir das nur, indem wir ein bestimmtes Volumen desselben mit einem gleichen Volumen eines anderen Körpers vergleichen und angeben, wie viel mal das eine schwerer oder leichter ist, als das andere. Um gemeinverständliche Resultate zu gewinnen, ist es aber unstreitig am zweckmässigsten, wenn wir das Volumen eines bestimmten Körpers ein- für allemal = 1 setzen und ermitteln, wie viel mal schwerer oder leichter gleiche Volumina aller übrigen Körper sind.

Für die Volumgewichte aller starren und flüssigen Körper wird das Wasser = 1 gesetzt, als Einheit angenommen.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen, und anzugeben, wie viel mal schwerer oder leichter alle übrigen starren oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heisst das, das Quecksilber sei $13^1/_2$ mal schwerer, als ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei = 19,5, so heisst das, das Gold sei $19^1/_2$ mal schwerer als Wasser.

Gehaltsbestimmung wässeriger Lösungen durch das specifische Gewicht.

Die meisten wässerigen Lösungen sind etwas schwerer als reines Wasser, z. B. alle Salzlösungen, Säuren und Laugen. Einige dagegen sind leichter als reines Wasser, z. B. wässeriger Spiritus (Weingeist) und Salmiakgeist (Ammoniak). Bei allen diesen Flüssigkeiten kann man den Gehalt an den werthvollen Bestandtheilen durch das specifische Gewicht bestimmen, welches sich um so mehr von 1 unterscheidet, je stärker die Lösungen sind. Zu dieser Bestimmung taucht man eine in Grade getheilte Spindel (ein Aräometer) in die zu untersuchende Lösung; je tiefer diese schwimmende Spindel einsinkt, desto leichter ist die Flüssigkeit.

Gegenwärtig benutzt man jedoch den Ausdruck „specifisches Gewicht" sehr häufig auch dann, wenn es sich nicht um diese praktischen Gesichtspunkte handelt, sondern wenn man jene beständige und charakteristische Eigenschaft der Körper zum Ausdruck bringen will, welche man früher vorzugsweise als Volumgewicht zu bezeichnen pflegte. Dass man das Wasser aus lediglich praktischen Gründen als Einheit gewählt hat, giebt freilich den specifischen Gewichten etwas Willkürliches, was dem Begriffe des Volumgewichtes nicht anhaftet.

Das specifische Gewicht eines starren oder flüssigen Körpers ermitteln, heisst ermitteln, wie viel ein bestimmtes Volumen dieses Körpers wiegt, wenn ein gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Und man ermittelt dies, indem man das Gewicht des Körpers durch jenes des Wassers dividirt. Wiegt ein Stück Zinn z. B. 70 g und ein ihm gleiches Volumen Wasser 10 g, so ist das Volumgewicht des Zinns $\frac{70}{10} = 7$.

Das Volumgewicht der Körper ist ausserordentlich verschieden, und namentlich das der Gase ausserordentlich gering, d. h. die Gase sind sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegen ein Cubikcentimeter:

Platin	21,50 g
Gold	19,32 „
Blei	11,37 „
Eisen	7,86 „
Steine	2,03 „
Aluminium	2,60 „
Chloroform	1,53 „
Wasser	1,00 „
Kalium	0,87 „
Alkohol	0,79 „
Aether	0,74 „
Atmosphärische Luft . . .	0,001 29 g
Wasserstoff	0,000 089 95 g

Für die Volumgewichte aller Gase wird entweder die atmosphärische Luft als Einheit angenommen oder noch zweckmässiger der Wasserstoff.

Wasserstoff ist also 241 573 mal leichter als Platin und $14^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, dass bei dem geringen Volumgewichte der Gase, wenn wir das Wasser = 1 setzen, die für die Volumgewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwerthige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für starre und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Früher war die conventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,000 089 95 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei = 0,0696, d. h. wenn ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 wiegt, so wiegt ein gleich grosses Volumen Wasserstoff nur 0,0696. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer, als atmosphärische Luft. Es ist aber sehr viel zweckmässiger, als Einheit für die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen.

Da wir bereits wissen (S. 12), dass ein Liter Wasserstoffgas bei 0° und 760 mm Barometerstand ein Krith oder 0,089 95 g wiegt, so genügt es, das Gewicht eines Liters der zu untersuchenden Gase in Krithen anzugeben, um ihr specifisches Gewicht auszudrücken. Hat man von einem Gase das Gewicht eines Liters dagegen in Grammen festgestellt, so erhält man sein specifisches Gewicht, indem man die erhaltene Zahl durch 0,089 95 dividirt. Man erhält dann das Ergebnis, dass z. B. das Grubengas etwa achtmal, der Wasserdampf

neunmal[1]), das Sauerstoffgas sechzehnmal und das Chlorgas fünfunddreissigmal so schwer sind, als das Wasserstoffgas.

Methoden zur Ermittelung des specifischen Gewichtes.

[...]hoden Ermitte[...] des [...]m- [...]ichtes Flüssig[...]n.

Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung des Volumgewichtes für die Charakterisirung verschiedener Körper besitzt, ist eine grosse Zahl von Methoden für diesen Zweck ersonnen worden. Am leichtesten gestaltet sich praktisch die Bestimmung des specifischen Gewichtes von **Flüssigkeiten**, die meist entweder mit dem Pyknometer oder mit dem Aräometer ausgeführt zu werden pflegt.

Bei der ersten Methode wägt man ein Glasgefäss zunächst in leerem Zustande genau, füllt es dann mit Wasser und wägt wieder. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefässes das des leeren Gefässes ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäss mit der Flüssigkeit, deren Volumgewicht zu bestimmen ist, und wägt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Gefässes für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Dividirt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der Flüssigkeit, so erhät man als Quotienten das Volumgewicht der letzteren, d. h. die Verhältnisszahl, welche anzeigt, wie viel mal die Flüssigkeit schwerer oder aber (das Zahlenverhältniss umgekehrt gedacht) leichter ist als Wasser, letzteres natürlich gleich 1 gesetzt. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Gesetzt, wir wollten das Volumgewicht des Vitriolöls ermitteln:

Das leere Glasgefäss wiegt	56,916 g
Das Glasgefäss mit Wasser	84,066 „
Sonach wiegt das Wasser 84,066 — 56,916 =	27,150 g
Das Glasgefäss mit Vitriolöl wiegt . .	107,142 „
Das Glasgefäss allein	56,916 „
Sonach wiegt das Vitriolöl	50,226 g

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respectiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Vitriolöl dar. Setzen wir nun Wasser gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27{,}150 : 50{,}226 = 1 : x,$$

oder, was dasselbe ist, wir dividiren 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50{,}226}{27{,}150} = 1{,}85 \text{ Volumgewicht des Vitriolöls.}$$

[1]) Bei gleicher Temperatur. — Wasserdampf von 100° ist kaum sechsmal schwerer, als Wasserstoff von 0°; vergl. S. 23 und 32.

Die Glasgefässe, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmässig eine capillare Durchbohrung besitzt (Pyknometer).

Aräometer.

Eine andere Methode der Bestimmung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen nennt. Die Aräometer sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Instrumente, an welchen drei Theile unterschieden werden können: der unterste, kugelförmig ausgeblasene Theil, welcher auch die Kugel heisst und mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt ist; ferner ein gewöhnlich cylindrischer, zuweilen aber auch birnförmig erweiterter Theil, auf die Kugel folgend und der Körper genannt; endlich der Hals des Instrumentes, eine engere, oben verschlossene Glasröhre, in welcher eine Scala angebracht ist. Mittelst dieser Instrumente bestimmt man das Volumgewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das Volumgewicht der Flüssigkeit, und je weniger es einsinkt, desto höher ist das Volumgewicht.

Die Aräometer sind entweder mit sogenannten empirischen Scalen versehen, auf denen sich die verschiedenen Volumgewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden (Baumé, Beck), welche bestimmten in Tabellen angezeigten Volumgewichten entsprechen, oder sie sind rationelle Scalen, solche, auf welchen sich gleich die Volumgewichte selbst aufgetragen finden.

Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmaceutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden; sie liefert aber keine so genauen Resultate, wie die vorher beschriebene Methode, und erfordert auch erheblich mehr Flüssigkeit.

Ermittelung des Volumgewichtes starrer Körper.

Zur Ermittelung des Volumgewichtes von starren Körpern können ebenfalls zwei Methoden in Anwendung gezogen werden.

Die eine Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man den Körper, dessen Volumgewicht man bestimmen will, in geeigneter Form zuerst für sich an der Luft wägt und dann in ein mit Wasser vollständig gefülltes Fläschchen bringt, dessen Gewicht vorher bestimmt wurde, und nun abermals wägt. Das Gewicht des Körpers für sich gewogen und das des Fläschchens mit dem Wasser zusammen addirt, beträgt mehr, als das Gewicht des Fläschchens mit dem Wasser und dem zu bestimmenden Körper darin; denn indem man den Körper in das Wasser brachte, hat er natürlich ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser aus dem Fläschchen, welches ja vorher schon gestrichen gefüllt war, verdrängt, und es enthält nun das Fläschchen ein Volumen Wasser weniger, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Um so viel nun, als dieses verdrängte Volumen Wasser wiegt, ist das Gewicht des Fläschchens mit Wasser und dem darin befindlichen Körper

geringer, als das Gewicht des Fläschchens mit Wasser plus dem Gewichte des an der Luft gewogenen Körpers. Dieses minus des Gewichtes ist sonach das Gewicht eines Volumens Wasser, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Indem wir sonach mit dem Gewichte dieses Wassers oder mit dem gefundenen Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers dividiren, erhalten wir als Quotienten sein Volumgewicht. Ein Beispiel zur Erläuterung:

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen . . .	9,700 g
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt wiegt	84,066 „
Summe	93,766 g
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt und den Goldkörnern darin wiegt	93,266 „

Die Differenz dieser beiden Zahlen:

$$93{,}766 - 93{,}266 = 0{,}500\,\mathrm{g}$$

giebt uns das Gewicht des durch die Goldkörner verdrängten Wassers, und aus der Proportion

$$0{,}500 : 9{,}700 = 1 : x$$

erfahren wir das Volumgewicht des Goldes:

$$x = 19{,}4.$$

Diese Methode gründet sich sonach auf die Thatsache, dass ein starrer Körper, in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäss gebracht, ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Sind die starren Körper, deren Volumgewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wägt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind, in der sie auch sonst nicht verändert werden und deren Volumgewicht man kennt.

Hydrostatische Wage.

Auf dem Principe, dass ein Körper, unter Wasser gewogen, so viel von seinem Gewichte verliert, wie ein ihm gleiches Volumen Wasser wiegt, beruht die hydrostatische Wage und die Anwendung derselben zur Volumgewichtsbestimmung starrer Körper.

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der unteren Fläche mit einem Häkchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper, an einem Pferdehaar befestigt, an das Häkchen der kurzen Wagschale und wägt in der Luft. Hierauf bringt man mittelst einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäss mit Wasser derart, dass der Körper frei im Wasser hängt, und wägt abermals. Er wird nun weniger wiegen, und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser schwer ist. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man dividirt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein Volumgewicht.

Körper, die leichter sind als Wasser und daher auf demselben schwimmen, bringt man, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittelst eines angehängten Metalles unter Wasser und zieht dann das Gewicht des Metalles mit in Rechnung. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wägen unter Wasser erleidet, und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Auch das specifische Gewicht von Flüssigkeiten kann mit diesem Instrumente (Mohr'sche Wage) sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die Gewichtsabnahme eines Senkkörpers in der zu untersuchenden Flüssigkeit feststellt, dessen Volumen bekannt ist. Ist z. B. das Volumen des Senkkörpers 1 ccm, so giebt die Gewichtsabnahme in Grammen direct das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Ermittelung des Volumgewichtes von Gasen.

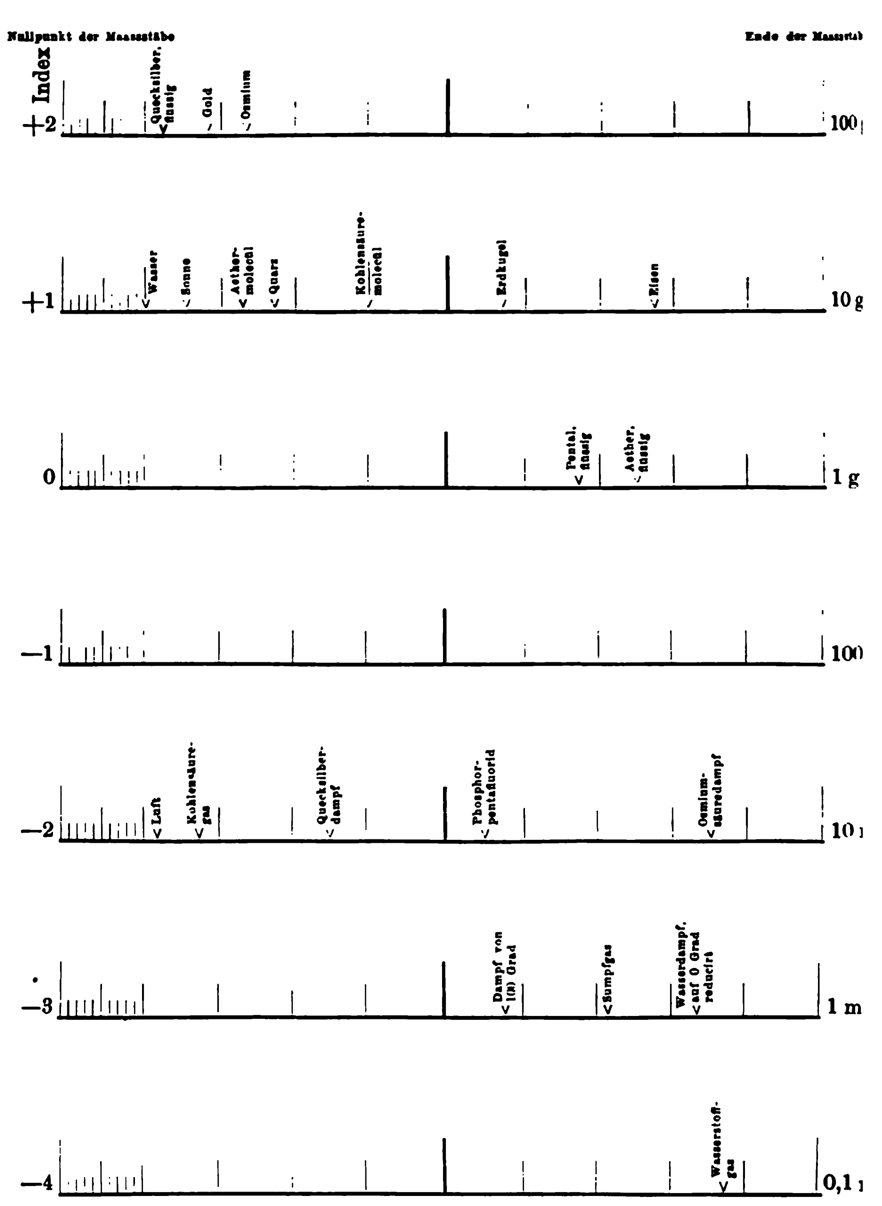
Die Bestimmung des Volumgewichtes gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung grosse Genauigkeit erfordert und im Wesentlichen darin besteht, dass mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur- und Druckverhältnisse und aller sonst nöthigen Correcturen ein passendes Gefäss, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trockenen Gase gefüllt gewogen wird.

Wollen wir die specifischen Gewichte von den kleinsten bis zu den grössten auf einer Tabelle vereinigen, so können wir uns einer graphischen Darstellung bedienen, die uns künftig auch noch öfters bei anderen Gelegenheiten von Nutzen sein wird. Wir reihen die specifischen Gewichte in verschiedene Grössenordnungen ein und tragen sie dem entsprechend auf den folgenden Maassstäben ab (s. die Figur auf S. 22), welche links ihren Nullpunkt haben. Die Entfernungen von diesem Nullpunkte verhalten sich wie die specifischen Gewichte und geben je das Gewicht eines Cubikcentimeters der betreffenden Substanz nach dem Grammgewichtsysteme an, jedoch so, dass nur auf dem mit dem Index 0 versehenen Maassstabe die Länge des ganzen Maassstabes 1 g entspricht, auf dem nächst höheren dem zehnfachen, auf dem obersten Maassstabe dem hundertfachen Betrage (100 g). Ganz entsprechend bedeutet die gesammte Länge des Maassstabes mit dem Index — 1 nur 0,1 g, die des Maassstabes mit dem Index — 2 0,01 g u. s. w. fort.

Die drei Grössenordnungen mit dem Index 0 bis 2 umfassen die festen und flüssigen Stoffe, die drei untersten die Gase und Dämpfe. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich, dass der dichteste uns bekannte Stoff (Osmium) den dünnsten wägbaren Stoff (Wasserstoffgas) an Masse um fast sechs Grössenordnungen übertrifft, dass aber zwischen dem dichtesten Gase (Phosphorfluorid) oder den dichtesten Dämpfen (z. B. Osmiumsäuredampf) einerseits und den specifisch leichtesten Flüssigkeiten (Pental, Aether) eine Differenz von nahezu zwei Grössenordnungen besteht.

Graphische Darstellung der specifischen Gewichte in Grössenordnungen.

Gewichte eines Cubikcentimeters in Grammen.



Die folgende Tabelle enthält dieselben Grössen, welche auf unserer Tafel graphisch eingetragen sind, in Zahlenwerthen. Einige dieser Grössen, wie die Dichte der Erde und der Sonne, entziehen sich ja der directen Messung und sind vielmehr durch Rechnung erhalten worden. Aehnlich verhält es sich mit der Dichte des Aethermolecüls und des Kohlensäuremolecüls. Die Dichte der kleinsten Theile dieser Stoffe, welche, wie man sieht, die Dichte dieser Stoffe selbst, nicht nur die der gasförmigen Kohlensäure, sondern auch diejenige des flüssigen Aethers um ein Vielfaches übertrifft, kann nur aus einer Rechnung erschlossen werden, welche von hypothetischen Annahmen nicht ganz frei ist. Wenn wir somit diese Werthe auch nur als annähernde betrachten können, so wollen wir sie doch in unserer Tabelle nicht missen, da sie zeigen, dass die kleinsten Theile der Körper durch verhältnissmässig grosse Räume von einander getrennt sind.

Stoff	Versuchs-temperatur	Gewicht eines Cubik-centimeters
Osmium, metallisch	0°	22,4 g
Gold, metallisch	0°	19,3 „
Quecksilber, flüssig	0°	13,6 „
Eisen	0°	7,8 „
Erdkugel (mittlere Dichte)	—	ca. 6 „
Kohlensäuremolecül	—	4,0 „
Bergkrystall	0°	2,6 „
Aethermolecül	—	2,3 „
Sonne (mittlere Dichte)	—	ca. 1,5 „
Wasser	4°	1,0 „
Aethyläther	0°	740 mg
Pental	0°	679 „
Osmiumsäuredampf	100°	8,4 „
Phosphorfluorid, gasförmig	0°	5,64 „
Quecksilber, dampfförmig	400°	3,63 „
Kohlensäure, gasförmig	0°	1,97 „
Luft	0°	1,29 „
Methan	0°	0,717 „
Wasserdampf	100°	0,590 „
Wasserstoff	0°	0,089 95 mg

Das Volumgewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

Durch die Wärme werden alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird grösser, weil sich ihre Molecüle von einander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen. 1 g Wasser nimmt bei + 4° einen Raum von

1 ccm ein, bei + 20° aber einen Raum von 1,00154 ccm. 1 ccm Wasser also von + 4° wiegt 1 g, und 1,00154 ccm Wasser von + 20° ebenfalls 1 g; 1 ccm Wasser von + 20° muss sonach weniger wiegen als 1 g, und zwar in dem Verhältnisse von

$$1{,}00154 : 1{,}00000 = 1 : x\;; \qquad x = 0{,}99845.$$

1 ccm Wasser von + 20° wird sonach nur 0,99845 g wiegen. Das Volumgewicht des Wassers bei + 20° ist demnach 0,99845.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein Volumgewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein Volumgewicht. Man kann daher aus der Volumenvermehrung das dieser Temperatur entsprechende Volumgewicht, umgekehrt aber auch aus der Verminderung des Volumgewichtes den Betrag der Ausdehnung, die Volumenvermehrung der Körper berechnen.

Das Volumgewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dass bei Volumgewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen.

Die drei Aggregatzustände.

Aggregatzustände.

Alle Körper sind entweder starr, tropfbarflüssig oder luftförmig. Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Alle starren Körper haben eine selbständige Gestalt, die sie vermöge des Zusammenhanges (Cohäsion) ihrer kleinsten Theilchen (Molecüle) auch dann beibehalten, wenn eine äussere Kraft von nicht zu grossem Betrage, z. B. die Schwerkraft der Erde, sie zu deformiren bestrebt ist.

Feste Körper haben eine selbstständige Gestalt, Flüssigkeiten ein vom äusseren Druck fast unabhängiges Volumen.

Die flüssigen Körper haben nicht mehr in diesem Sinne eine selbständige Gestalt; die Schwerkraft der Erde reicht vollkommen dazu aus, ihre kleinsten Theilchen gegen einander zu verschieben, so dass die Gestalt einer Flüssigkeit von der Form des Gefässes abhängig wird, in welchem sie sich befindet. Gleichwohl fehlt es den flüssigen Körpern keineswegs an dem inneren Zusammenhange ihrer Molecüle, wie wir daraus ersehen, dass frei schwebende Flüssigkeitsmengen Kugelgestalt annehmen (Phänomen der Tropfenbildung). Dass ganz gewaltige Cohäsionskräfte die Molecüle der Flüssigkeiten zusammenhalten, oder dass, wie man sich neuerdings auszudrücken pflegt, im Inneren der Flüssigkeiten ein sehr starker Binnendruck herrscht, zeigt

sich ferner darin, dass die Flüssigkeiten (ebenso wie die festen Körper) einen ganz bestimmten Raum (Volumen) einnehmen, der von dem Aussendrucke fast vollständig unabhängig ist.

Binnendruck in Flüssigkeiten.

Die **luftförmigen** Körper haben dagegen kein bestimmtes Volumen, sie nehmen jeden beliebigen Raum ein, welchen wir ihnen zur Verfügung stellen, und füllen ihn gleichmässig aus.

Gase erfüllen jeden Raum, in dem sie sich ausbreiten können.

Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser Grösse anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so gross ist, so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die grössere Flasche mit Wasser füllen und nun versuchen, all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten ebenso wie starre Körper haben bis zu einem gewissen Grade ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Grösse erfüllt, in eine doppelt so grosse Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Capacität der Flasche beträgt, und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können dadurch auch ein Gas, welches eine grosse Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei Weitem kleinere übertragen.

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden starre Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein starrer Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur starr; wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig, es schmilzt. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, ebenfalls ein starrer Körper, ein Metall, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wird gleichfalls flüssig und schmilzt; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze aussetzen, wie wir dieselbe durch den elektrischen Strom hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in ein Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, wird er erwärmt flüssig, und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, werden luftförmige Körper flüssig, flüssige starr. Die Abkühlung ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Erwärmung direct entgegengesetzt.

Wenn wir Wasserdampf, d. h. luftförmiges Wasser, stark abkühlen, so wird es wieder flüssig; geht die Abkühlung über eine gewisse Grenze, so wird es starr, es gefriert.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. So lange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig, sowie sie aber sinkt, so beginnt das luftförmig gewordene Quecksilber wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Erkältet man das Quecksilber sehr stark, so wird es starr.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein starrer Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die lange nicht so hoch ist, wie diejenige, die siedend heisses Wasser zeigt, während die Temperatur, bei der das Blei flüssig wird, sehr bedeutend höher, und jene, bei der das Silber schmilzt, wieder um vieles höher ist, als die des schmelzenden Bleies. Die Temperatur, bei der das Quecksilber starr wird, ist viel niedriger als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist, als die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine um vieles niedrigere Temperatur erfordern.

Die Temperatur, bei welcher ein und derselbe Körper unter gleichen Bedingungen seinen Aggregatzustand ändert, ist eine constante, sich gleich bleibende, d. h. wenn ein bestimmter starrer Körper durch Wärme flüssig, ein flüssiger luftförmig wird, so geschieht dies stets bei derselben Temperatur; ebenso ist die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper flüssig und flüssige starr werden, eine constante.

Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt, Verdichtungstemperatur.

Die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper flüssig wird, nennt man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper unter der Erscheinung des Siedens gas- oder luftförmig werden, ihren Siedepunkt; die, bei welcher flüssige Körper starr werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungstemperatur.

Wenn man Gase, d. h. luftförmige Körper, in den flüssigen oder starren Aggregatzustand überführt, so bezeichnet man dies durch den Ausdruck Verdichtung.

Der Aggregatzustand der flüssigen und gasförmigen Körper ist ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, unter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Drucke, d. h. dem Drucke der atmosphärischen Luft — welcher durchschnittlich und annähernd gleich ist dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe — einer gewissen Erwärmung bedürfen, um luftförmig zu werden, im luftverdünnten oder im luftleeren Raume ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir das Schwefeldioxyd, einen luftförmigen Körper, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr dreimal so gross ist wie jener der atmosphärischen Luft, sonach annähernd gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von $0,76 \times 3 = 2,28$ m Höhe, so verwandelt sich das Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit; während wir, um die Kohlensäure, einen anderen luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden müssen, der 36 mal so gross ist, wie jener der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus, dass der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte, bis zu seinem Siedepunkte, erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum bringen, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in Wassergas zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, dass der Siedepunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, dass sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe z. B. auf hohen Bergen stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung. Die Verdichtung der luftförmigen Körper kann, wie aus dem Obigen erhellt, sowohl durch Abkühlung, d. h. durch Temperaturerniedrigung, als auch durch Druck bewirkt werden. Die sichersten Wirkungen erzielen wir durch die Vereinigung dieser beiden Momente, und in der That widerstehen der gleichzeitigen Einwirkung der starken Erkältung und sehr starken Druckes nur sehr wenige Luftarten. Die meisten derselben gehen dann in den tropfbarflüssigen Zustand über.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck, oder durch beide Momente tropfbarflüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand derselben gewöhnlich nur so lange, wie diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben und macht die Temperaturerniedrigung wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt auch der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird so viel Wärme gebunden, d. h. latent, oder mit anderen Worten eine solche Kälte erzeugt (Verdunstungskälte s. w. u.), dass der noch übrig gebliebene flüssige Antheil des Körpers zuweilen starr wird oder gefriert.

Latente Wärme, Verdunstung, Verdunstungskälte.

Wenn nämlich starre Körper flüssig und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Theil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Uebergange flüssiger Körper in den gasförmigen Zustand beobachtet werden kann (Verdunstung), und zuweilen so bedeutend ist, dass keine

natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die zuweilen viel grösser ist, als diejenige, welche als Maximum in Polargegenden beobachtet wurde.

Wenn wir Aether auf die Hand tröpfeln, so verwandelt sich diese Flüssigkeit sehr rasch in Aetherdampf, d. h. sie wird luftförmig; dabei entsteht auf der Hand das Gefühl intensiver Kälte. Wir können durch beschleunigte Verdunstung des Aethers Wasser mit Leichtigkeit in Eis verwandeln. Stellen wir ein mit Aether zur Hälfte gefülltes Kölbchen auf eine etwas Wasser enthaltende Glasschale, die auf einem schlechten Wärmeleiter steht, und beschleunigen wir die Verdunstung des Aethers in der Weise, dass wir mittelst eines Blasebalges durch denselben einen raschen und starken Luftstrom treiben, so bereift sich das Kölbchen in wenig Minuten und sehr bald friert auch das Wasser an die Glasschale an, so dass man das Kölbchen mit der angefrorenen Schale emporheben kann.

Die sogenannte latente, scheinbar verschwundene Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn ein gasförmiger Körper in den flüssigen, oder ein flüssiger in den starren Aggregatzustand übergeht. Sie hat also jedenfalls dazu gedient, den starren Körper flüssig, den flüssigen gasförmig zu machen und in diesem Aggregatzustande zu erhalten; sie hat sich in eine Repulsivkraft (in eine Bewegung) umgesetzt, welche dahin strebt, die Moleküle der Körper von einander zu entfernen.

Nicht alle Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen, und wenn wir auch in demselben Maasse, wie es uns gelingen wird, noch höhere Hitzegrade und noch niedrigere Temperaturen zu erzielen, noch viele Aggregatzustandsänderungen werden hervorrufen können, so ist es doch zweifelhaft, ob wir jemals im Stande sein werden, alle Körper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten, da es viele giebt, die hohe Temperaturen nicht ertragen, indem sie sich in der Hitze zersetzen, d. h. ihre Natur ändern.

Den Uebergang tropfbar flüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung, und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

[illegible]

Starre Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar; starre und tropfbar flüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir [illegible] die diese Eigenschaft nicht besitzen, nicht-[illegible]

[illegible]

[illegible] luftförmigen Körper. Bei [illegible] verschiedene Gruppen [illegible] von denen nur der einen [illegible] es sind dies diejenigen [illegible] Temperatur durch keinen [illegible] gemacht werden können. [illegible] Dieser Name ist besonders

gebräuchlich für solche luftförmige Körper, welche nur in der Hitze ihren Aggregatzustand beibehalten, beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur aber in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergehen. Diejenigen Dämpfe, bei denen zu dieser Verwandlung in eine Flüssigkeit der Atmosphärendruck nicht genügt, nennt man mitunter auch coërcible Gase, und bezeichnet dann im Gegensatz hierzu die Gase im engeren Sinne als permanente Gase.

Der Ausdruck „permanente Gase" hat sich aus einer mittlerweile als irrig erkannten früheren Anschauung historisch entwickelt. Man glaubte nämlich, dass es Gase gäbe, welche unter keinen Umständen in den flüssigen Zustand überführbar wären. Neuerdings hat man gelernt, dass alle Gase verflüssigt werden können, aber nur unterhalb einer ganz bestimmten Temperatur, welche als kritische Temperatur bezeichnet wird. Oberhalb dieser bestimmten Temperatur, welche für jedes Gas und für jeden Dampf verschieden ist, bleibt der Körper unter allen Umständen gasförmig, mag der Druck auch bis zu den grössten Werthen gesteigert werden. Ausser dieser für jeden luftförmigen Körper charakteristischen Constanten kann man nun gleichzeitig noch eine zweite Constante beobachten, nämlich den bei der kritischen Temperatur herrschenden Druck in einem theilweise mit dem luftförmigen Körper, theilweise aber mit demselben Körper im verflüssigten Zustande gefüllten Gefässe.

Kritische Temperatur.

Tabelle einiger kritischer Temperaturen von Gasen und Dämpfen.

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Wasserstoff	— 235°	20 Atmosphären
Stickstoff	— 146°	35 „
Sauerstoff	— 119°	51 „
Grubengas	— 82°	55 „
Aethylen	+ 1,5°	44 „
Kohlensäure	+ 31°	73 „
Chlor	+ 146°	93 „
Alkohol	+ 234°	62 „
Benzol	+ 292°	60 „

Gase sind also luftförmige Körper, deren kritische Temperatur unter 0° liegt; Aethylen, Kohlensäure, Chlor bilden bereits den Uebergang zu den Dämpfen, und sind, wenn man sie überhaupt noch mit dem Namen von Gasen belegen will, als leicht coërcible Gase von den Gasen im engeren Sinne zu scheiden.

Besonders muss noch betont werden, dass das Wort Dampf in unserer Wissenschaft in einer ganz anderen Bedeutung gebraucht wird, als im gewöhnlichen Leben. Im wissenschaftlichen Sinne bedeutet

Dampf im volksthümlichen Sinne des Wortes.

Dampf niemals jenes graue, dem Auge leicht wahrnehmbare Gemisch von luftförmiger und tropfbarflüssiger Materie, aus welchem sich in Folge feiner Vertheilung die Flüssigkeitströpfchen so überaus langsam zu Boden senken und welches der Laie als „Dampf" anzusprechen pflegt. Für uns ist ein Dampf stets ein klar durchsichtiger, meist (wenn er nicht gefärbt ist) unsichtbarer luftförmiger Körper, zwar verdichtbar durch Abkühlung oder stärkeren Druck, aber, so lange er sich unverändert im dampfförmigen Zustande befindet, frei von verdichteten, trübenden Bestandtheilen.

In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf u. s. w., und daher rührt auch der Name **Verdampfung** für die Ueberführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Sieden und Verdampfen.

Unter **Sieden** oder Kochen versteht man gewöhnlich die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zunächst durch Erhitzen derselben, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefässe enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die dem Boden des Gefässes anliegenden Flüssigkeitstheilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitstheilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigenthümliche singende Geräusch. Das Sieden einer Flüssigkeit findet aber immer erst dann statt, wenn die Dämpfe derselben eine Expansivkraft erreicht haben, die dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke (Atmosphärendruck) das Gleichgewicht hält. Man kann daher eine Flüssigkeit auch durch Verminderung des auf ihr lastenden Druckes zum Sieden bringen.

Unter **Verdampfen** oder **Verdunsten** verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln.

Destillation.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelst deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem starren, darin aufgelösten, nichtflüchtigen Körper, oder aber von einer nicht oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen starren Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destilliren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch

Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heissen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Theilen: 1) aus einem Gefässe, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird (Retorte, Kolben, Destillationsblase); 2) aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird (Kühler); 3) aus einem Gefässe, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird (Vorlage).

Sublimation.

Sublimation ist die Ueberführung eines flüchtigen starren Körpers in Dampf, und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen starren Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen starren Körper von einem nichtflüchtigen trennen wollen. Der käufliche Indigo z. B. ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimiren, so erhält man im Sublimat den reinen Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben.

Trocknen.

Wenn starren Körpern Flüssigkeiten in variabler Menge mechanisch anhängen, so nennen wir sie feucht. Die Feuchtigkeit der starren Körper beruht in den bei Weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte derselben. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit, welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte, nichtflüchtige, oder bei der Temperatur des kochenden Wassers nichtflüchtige Körper in einen Raum bringen, der die Temperatur des kochenden Wassers hat, so geht ihr Wassergehalt als Wasserdampf fort und sie werden trocken. Diese Operation ist das Trocknen.

Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperaturmessung.

Die Wärme als Bewegung der kleinsten Theilchen.

Die kleinsten Theile (Molecüle) aller Körper, gleichviel ob sie sich im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befinden, sind in Bewegung. Diese feine Art der Bewegung wird von uns als Wärme empfunden. Bringen wir zwei verschiedene Körper mit einander in Berührung oder lassen wir sie einige Zeit in demselben Raume verweilen, so theilt sich die Wärmebewegung des einen Körpers dem anderen mit, der eine Körper wird im Allgemeinen kälter, der andere wärmer, als er vor Anstellung der Versuche war. Nach welchen eigenthümlichen Gesetzen dieser Wärmeaustausch stattfindet, werden wir an der Hand eingehender Kenntnis der chemischen Natur der Körper später ermitteln können; hier genügt es zu betonen, dass durch diesen Austausch sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Körpern und ihrer Umgebung herstellt. Wir sagen dann, beide Körper besitzen die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers lässt sich verhältnismässig leicht und schnell feststellen;

schwerer die in einem Körper von bestimmter Temperatur vorhandene Wärmemenge. Dem ersten Zwecke dient das Thermometer, dem zweiten das Calorimeter.

Ausdehnung

Durch Erwärmung entfernen sich die Molecüle der Körper von einander, und letztere vergrössern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. Ausdehnung der Körper ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel, ob sie starr, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

und Zusammenziehung der Körper.

Temperaturerniedrigung dagegen vermehrt die Cohäsion der Körper, d. h. sie nähert ihre kleinsten Theilchen oder Molecüle einander, sie vermindert daher ihr Volumen. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig, ob sie starr, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme erfolgt in einem bestimmten Raumverhältnisse zu den Temperaturgraden.

Starre Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus, als flüssige, gasförmige aber noch viel beträchtlicher als flüssige.

Die Ausdehnung ferner, welche starre und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen starren und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen gleich stark ausdehnen. Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je 351 Maasstheile (Centimeter, Millimeter etc.) um 1 Maasstheil länger; wird eine Goldstange ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Maasstheile um 1 Maasstheil länger. Man sieht aus diesem Beispiele auch, dass die Ausdehnung der starren Körper im Ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maasse Weingeist zu 10 Maassen, 22,7 Maasse Wasser zu 23,7 Maassen, und 55,5 Maasse Quecksilber werden zu 56,5 Maassen. Weingeist dehnt sich also sechsmal stärker aus als Quecksilber. Alle gasförmigen Körper dagegen, ohne Unterschied ihrer Natur, dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig aus, und wenn wir 1 Maasstheil Gas von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Maasstheil zu 1,3665 Maasstheilen. Der Ausdehnungscoëfficient für alle Gase ist daher gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003665. Starre ebensowohl als flüssige Körper dehnen sich ausserdem auch insofern nicht gleichmässig aus, als ein und derselbe Körper sich in höheren Temperaturen stärker ausdehnt, als in niederen, während Gase sich auch in höheren Temperaturen nahezu gleich ausdehnen, wie in niederen.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der

Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens, so die Verstimmung der Saiteninstrumente bei Temperaturwechsel; das Vorgehen der Uhren, welche metallene Pendel haben, im Winter und ihr Nachgehen im Sommer; das Springen der Glas- und Porcellangefässe, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heisses Wasser oder heisse Flüssigkeiten überhaupt hineingiesst, und andere Thatsachen mehr. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und ihrer Zusammenziehung durch die Kälte beruht das Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur misst, ist das Quecksilber.

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Das Thermometer.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil starre Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wärmeerhöhung so sehr ausdehnen, dass sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb weiterer Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist.

Das Quecksilberthermometer besteht im Wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende kugel- oder birnenförmig erweitert (Kugel) und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Das Quecksilber füllt die Erweiterung und einen Theil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man das Quecksilber in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung desselben in der Röhre in die Höhe steigen. Um sonach eine Zunahme der Wärme oder aber eine Abnahme derselben, bei welcher das Quecksilber in der Röhre natürlich fällt, zu constatiren, würde ein derartiger Apparat genügen. Um aber zugleich dafür und namentlich für das Maass der Wärme einen bestimmten, gemeinverständlichen Ausdruck zu gewinnen, ist es nöthig, dem Instrumente eine Gradeintheilung, eine sogen. Scala, zu geben.

Dies geschieht dadurch, dass man zuerst zwei fixe Punkte ermittelt, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt und bei einer gewissen Abkühlung fällt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und bemerkt sich den Punkt, bis zu welchem nun das Quecksilber in der Röhre fällt. Er ist, man mag den Versuch unter gleichen Bedingungen anstellen, so oft man will, stets derselbe. Man macht an dieser Stelle einen feinen Theilstrich, um ihn ein- für allemal zu fixiren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des Instrumentes in strömenden Wasserdampf. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleich bleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft

man will. Man nennt ihn mit Recht den Siedepunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden festen Punkten theilt man in 100 gleich grosse Theile oder Grade.

Indem die Theilstriche genau nach derselben Abstandsgrösse über den Siedepunkt und unter den Schmelzpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeintheilung für die höheren und niederen Temperaturen, als die des kochenden Wassers und schmelzenden Eises sind. Alle Grade über 0 werden mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Dieses hunderttheilige Thermometer wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts von den Schweden Celsius und Stroemer vorgeschlagen. Celsius bezeichnete den Siedepunkt des Wassers mit 0°, während Stroemer die jetzt übliche Eintheilung einführte, welche von der Temperatur des schmelzenden Eises als Normaltemperatur ausgeht. Das hunderttheilige Thermometer ist gegenwärtig das in der Wissenschaft allein übliche.

Von früheren Thermometerskalen sei hier erwähnt diejenige von Reaumur, welche den Zwischenraum zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers in 80 Theile eintheilt, und diejenige von Fahrenheit, welche nicht einmal bezüglich des Nullpunktes mit dem hunderttheiligen Thermometer übereinstimmt. Von den Engländern noch mit Zähigkeit festgehalten, ist die Fahrenheit'sche Scala doch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus eine hervorragend schlechte Gradeintheilung, weil sie von einem ganz willkürlichen Nullpunkte — 17,8 Grad Celsius ausgeht und den Schmelzpunkt des Eises ebenso willkürlich mit — 32 Grad bezeichnet.

Umwandlung verschiedener Thermometerangaben auf solche der hunderttheiligen Scala.

Um Fahrenheit'sche Grade in Celsius'sche umzuwandeln, zieht man von der gegebenen Gradzahl 32 ab und multiplicirt den Rest mit $\frac{5}{9}$. Um Reaumur'sche Grade in solche des hunderttheiligen Thermometers umzurechnen, hat man die Zahl der Reaumur'schen Grade nur mit 5 zu multipliciren und das Product durch 4 zu theilen. Was die absolute Grösse anbetrifft, so sind, abgesehen von den verschiedenen Nullpunkten, 9 Fahrenheit'sche Grade gleich 5 Celsius- oder 4 Reaumur-Graden.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers sowohl bei niederer als auch bei hoher Temperatur eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf — 39°, so gefriert das Quecksilber, und steigt sie auf + 320°, so verdampft es in störendem Maasse und siedet bei 357°. Da der Schmelzpunkt des Quecksilbers eine von den äusseren Bedingungen fast ganz unabhängige Grösse ist, so sind Quecksilberthermometer unterhalb — 39° überhaupt nicht zu gebrauchen. Wohl aber lassen sich Quecksilberthermometer construiren, welche, wenn auch mit verminderter Genauig-

keit, bis 400° und sogar bis 550° über Null anzeigen. Diese Instrumente sind mit Stickstoff unter etwa 10 Atmosphären Druck oder mit Kohlensäuregas unter etwa 20 Atmosphären Druck gefüllt. Unter so starkem Drucke siedet das Quecksilber erst bei viel höherer Temperatur. Freilich erweicht bei so hohen Temperaturen bereits das sonst für Thermometerröhren vorzüglich geeignete Jenaer Gerätheglas; man verwendet daher für diese Druckthermometer ein besonderes, schwer schmelzbares Borosilicatglas, oder schliesst das Quecksilber in ein Metallgefäss ein, mit dem ein gläsernes Capillarrohr durch Verschraubung vollkommen dicht verbunden wird.

Kaliumnatriumthermometer.

Eine andere Flüssigkeit, welche zur Füllung von Thermometern für hohe Temperaturen verwendet werden kann, ist die bei — $4^1/_2$° gefrierende Legirung von 23 Theilen Natriummetall mit 39 Theilen Kaliummetall, welche erst bei gegen 650° siedet. Diese Legirung dehnt sich anderhalbmal so stark aus als das Quecksilber, greift aber freilich auf die Dauer alle Glassorten etwas an.

Weingeistthermometer.

Die mit Weingeist gefüllten Thermometer, welche für höhere Temperaturen gar nicht zu gebrauchen sind, aber für den Hausgebrauch wegen der Giftigkeit des Quecksilbers den Vorzug verdienen, geben die Temperatur noch weit unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers an. In Ermangelung eines Weingeistthermometers ist mitunter ein Röhrchen mit Chloroform geeignet, um zu prüfen, ob eine sehr niedere Temperatur erreicht worden ist (z. B. durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Aether), da das Chloroform bei — 83° sofort erstarrt und oberhalb dieser Temperatur sich sogleich wieder verflüssigt.

Temperaturmessung durch den Schmelzpunkt von Chloroform, von Metallen und Legirungen.

Ganz das nämliche Princip dient für die Messung hoher Temperaturen, und ist, namentlich für die Zwecke der Keramik, systematisch ausgebildet worden. Soll beispielsweise die Temperatur in einem Ofen bestimmt werden, so bringt man, auf Unterlagen von Chamotte, kleine Schnitzel von verschiedenen Metallen hinein, von denen die einen zum Schmelzen kommen, während die anderen feuerfesteren unverändert bleiben. Indem man die Legirungen des Kupfers, Silbers, Goldes und Platins zu Hülfe nahm, hat man eine vollständige Scala geschaffen, welche es gestattet, die Temperaturen der Oefen, bis zu den höchsten mit Gasfeuerung erreichbaren, mit einer Genauigkeit von etwa 50° sehr schnell und bequem zu bestimmen (s. Tabelle S. 36).

Eine ganz rohe Schätzung der in einem Ofen herrschenden hohen Temperaturen lässt sich übrigens bei einiger Uebung auch aus den von den erhitzten Körpern ausgehenden verschiedenfarbigen Lichtstrahlen herleiten. Kommen nämlich schwer flüchtige Körper ins Glühen, so ist ihr Aussehen fast nur noch von der Temperatur, weniger von der Natur des glühenden Körpers abhängig. Man rechnet:

Beginnende Rothgluth	bei 525°	Gelbgluth	bei 1100°
Dunkelrothgluth . . .	„ 700°	Beginnende Weissgluth	„ 1300°
Hellrothgluth	„ 950°	Volle Weissgluth . .	„ 1500°

Metall bezw. Legirung	Schmelzpunkt	Praktische Verwendung der betreffenden Temperatur in der Keramik
Cadmium	315°	Glasfeuer.
Zink	412°	
Aluminium	620°	Feuer für Schmelzfarben, Glanzgold und Polirgold.
800 Thle. Silber. 200 Thle. Kupfer	850°	
950 „ „ 50 „ „	900°	
Feinsilber	954°	
400 Thle. Silber. 600 Thle. Gold	1020°	Feuer für Steingut.
Feingold	1075°	
950 Thle. Gold, 50 Thle. Platin	1100°	
900 „ „ 100 „ „	1130°	
850 „ „ 150 „ „	1160°	
800 „ „ 200 „ „	1190°	
750 „ „ 250 „ „	1220°	
700 „ „ 300 „ „	1255°	Feuer für Porcellan.
600 „ „ 400 „ „	1320°	
550 „ „ 450 „ „	1350°	
500 „ „ 500 „ „	1385°	
450 „ „ 550 „ „	1420°	
400 „ „ 600 „ „	1460°	
350 „ „ 650 „ „	1495°	
300 „ „ 700 „ „	1535°	
250 „ „ 750 „ „	1570°	
200 „ „ 800 „ „	1610°	
150 „ „ 850 „ „	1650°	
100 „ „ 900 „ „	1690°	
50 „ „ 950 „ „	1730°	
Platin. rein	1775°	

Thermoelektrische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen.

An Stelle dieser mehr empirischen Hülfsmittel zur Schätzung hoher Temperaturen ist seit kurzer Zeit ein viel genaueres Instrument in Gebrauch gekommen, welches auch das Steigen und Fallen der Temperatur in einem beispielsweise auf Glühhitze gehaltenen Raume ebenso bequem zu beobachten gestattet, wie dies mit den Quecksilberthermometern möglich ist. Der wesentlichste Theil dieses Pyrometers besteht aus zwei an einem Ende mit einander verlötheten meterlangen Drähten, von denen der eine aus Platin, der andere aus Platinosmium besteht. Die Löthstelle wird der zu messenden Temperatur ausgesetzt, die kalten Enden der Drähte aber mit einem Galvanometer verbunden, welches die Stärke des entstandenen Thermostromes und damit die Höhe der zu messenden Temperatur auf einer Scala abzulesen gestattet.

Luftthermometer.

Als Norm für die Prüfung und Calibrirung aller dieser Thermometer bedient man sich des **Luftthermometers** oder eines mit Wasserstoff oder einem anderen bei niederen Temperaturen beständigen

Gase gefüllten abgeschlossenen Gefässes. Die praktische Beobachtung der Ausdehnung eines Gases zum Zweck der Temperaturmessung hat freilich aus den oben (Seite 33) angegebenen Gründen ihre grossen Unbequemlichkeiten, aber alle Messungen mit den bisher beschriebenen Thermometern haben etwas Willkürliches an sich, weil die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur, namentlich in der Nähe ihres Schmelzpunktes und ihres Siedepunktes, nicht gleichmässig erfolgt. Von der dadurch entstehenden Unsicherheit wird man frei, wenn man ein Gas der Temperaturmessung zu Grunde legt; denn alle Gase im engeren Sinne (permanenten Gase) dehnen sich mit steigender Temperatur in der gleichen, ganz regelmässigen Weise aus. Dieses Verhalten ist so ungemein wichtig, nicht nur für das Verständniss des überaus schwierigen Begriffes Temperatur, sondern auch für die Erkenntniss der Art und Weise, in der die kleinsten Theilchen (Molecüle) der Körper angeordnet sind, dass wir es im Nachfolgenden einer näheren Betrachtung unterwerfen müssen.

Absolute Temperatur.

Wenn man das Luftthermometer als Normalthermometer der Temperaturmessung zu Grunde legt, so erscheint natürlich der Nullpunkt unserer gewöhnlichen Thermometer, der Schmelzpunkt des Eises, als ein ganz willkürlicher. Wir können uns von dieser Willkürlichkeit frei machen, wenn wir diejenige Temperatur als die doppelte einer beliebigen Anfangstemperatur betrachten, bei welcher das Gas den doppelten Raum einnimmt. Gehen wir beispielsweise von der Temperatur des schmelzenden Eises als Anfangstemperatur aus und erhitzen das Luftthermometer, bis das eingeschlossene Luftquantum den doppelten Raum einnimmt, so zeigt ein Quecksilberthermometer $+ 273^0$. Die Temperatur $+ 273^0$ C. ist also nach absolutem Maasse die doppelte von der Temperatur des schmelzenden Eises.

Absoluter Nullpunkt der Temperatur liegt bei $- 273^0$ des Celsius-Thermometers.

Man kann die Messung mit dem Luftthermometer auch noch in einer etwas anderen Weise ausführen, welche für hohe Temperaturen zu ganz denselben Werthen führt, aber für sehr niedrige Temperaturen den Vortheil grösserer Genauigkeit darbietet. Statt nämlich die Ausdehnung des im Thermometergefässe eingeschlossenen Gasquantums bei dem (ja doch ganz willkürlichen) Atmosphärendrucke zu bestimmen, können wir das Volumen dieses Gasquantums constant halten und den Druck messen, den es bei einer bestimmten Temperatur ausübt. Bei der doppelten Temperatur messen wir dann den doppelten Druck, also z. B. beim Erhitzen von 0^0 auf $+ 273^0$ C. steigt der Druck eines beliebigen, fest eingeschlossenen Gasquantums genau auf das Doppelte. Der Nullpunkt der absoluten Temperaturscala, welcher auf der Scala von Celsius mit $- 273^0$ zu bezeichnen wäre, bedeutet also einen Zustand, in welchem die Gase keinen Druck mehr auf die Gefässwände ausüben. Da dieser Druck nur durch die Wärmebewegung der Gasmolecüle veranlasst wird, so bezeichnet dieser Zustand in der That einen absoluten Nullpunkt der Temperatur, d. h. das Fehlen jeder

Wärmebewegung. In Wirklichkeit können wir uns einem solchen nur nähern, ihn aber nie vollständig erreichen, da uns keine Mittel zu Gebote stehen, um den Molecülen der Körper jede Eigenbewegung zu nehmen und die Uebertragung einer solchen Wärmebewegung, z. B. von den Wänden des Gefässes auf den Gefässinhalt, völlig zu verhindern. Immerhin sind in den letzten Jahren die Hülfsmittel zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen so ausserordentlich vervollkommnet worden, dass — 200° eine leicht erreichbare Temperatur genannt werden kann, und die Hoffnung besteht, bis auf eine Entfernung von wenigen Graden zum absoluten Nullpunkte vorzudringen.

Temperaturangaben, welche nach absolutem Maasse gemacht werden, werden mit T bezeichnet, während man die Ablesungen am Celsius-Thermometer t zu nennen pflegt. Die Umrechnung ist eine sehr einfache:

$$T = t + 273^0;$$
$$t = T - 273^0.$$

Mechanische Wärmetheorie. Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen und aus zahlreichen anderen Erscheinungen, die dem Gebiete der Physik angehören, lassen sich ganz bestimmte Schlüsse über die Natur der Gase ziehen. Wir haben oben gesehen, dass die Spannkraft der Gase, d. h. der Druck, welchen sie auf die Gefässwände ausüben, lediglich von der Wärmebewegung ihrer Molecüle herrührt. Wir nennen nun dasjenige

Ideales Gas. Gas ein ideales Gas, bei welchem die Bewegung der Molecüle eine geradlinige ist, und bei welchem der Raum, welchen die Molecüle einnehmen, sehr klein ist gegen den Raum, welchen das Gas einnimmt. Ein mit einem solchen Gase angefüllter Raum ist vergleichbar mit einem Felde, auf welchem von allen Seiten her ein lebhaftes Feuer aus kleinkalibrigen Infanteriegewehren unterhalten wird. Vollkommen ideal ist kein wirkliches Gas, denn so klein die Gasmolecüle auch gegen die zwischen ihnen befindlichen leeren Zwischenräume sein mögen, einen gewissen Raum nehmen sie doch ein, wie sich daraus ergiebt, dass das Volumen der Gase bei noch so grosser Abkühlung doch niemals gleich Null wird, und eine gewisse Anziehungskraft, welche die Geradlinigkeit ihrer Flugbahnen beeinträchtigt, üben ebenfalls die Molecüle aller Gase auf einander aus; dies ersehen wir daraus, dass sie bei genügender Verlangsamung ihrer Fluggeschwindigkeit (Abkühlung) nicht mehr jeden beliebigen ihnen dargebotenen Raum ausfüllen (Uebergang in den flüssigen oder festen Zustand). Aber alle Gase im engeren Sinne (permanente Gase) stehen doch dem Zustande eines idealen Gases, welcher der Rechnung sehr viel geringere Schwierigkeiten darbietet, recht nahe, so dass auf sie das oben gewählte Beispiel vom Infanteriefeuer ganz gut passt. Der Raum, den die kleinkalibrigen Geschosse einnehmen, ist in der That sehr klein gegenüber der Grösse des ganzen Schlachtfeldes, welches ihre Flugbahnen durchkreuzen, und diese Flugbahnen nähern sich um so mehr geraden Linien, je brisanter die Ladung ist.

Den Druck nun, welchen ein Gas auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt, verursachen die Stösse seiner an die Wände anprallenden Molecüle. Er ist abhängig von dem Gewichte (der Masse) der Molecüle, das wir mit m bezeichnen wollen, und von ihrer Geschwindigkeit v. Wir würden aber einen grossen Fehler begehen, wenn wir ihn mit $m \cdot v$ bezeichnen wollten. Der Masse ist er freilich direct proportional, nicht aber der Geschwindigkeit, sondern ihrem Quadrat. Denn wenn wir z. B. die Geschwindigkeit der Molecüle verdoppeln, so verdoppelt sich nicht nur die Wucht, sondern auch die Anzahl der Stösse; ein und dasselbe Molecül braucht dann nur die halbe Zeit, um von einer Wand zur anderen zu fliegen und zum zweiten Male anzuprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, wird also durch $m \cdot v^2$ gemessen; bei den Physikern ist es üblich, ihn nicht gleich $m\,v^2$, sondern gleich $\frac{m\,v^2}{2}$ zu setzen. Das ist der bekannte Ausdruck für die lebendige Kraft.

Lebendige Kraft der Gasmolecüle.

Misst man nun den Druck, den ein Gas auf die Flächeneinheit der Gefässwand ausübt, und bestimmt man ausserdem das Gewicht der Volumeinheit des Gases, welches ja die Summe der Gewichte aller seiner Molecüle ist, so kann man die Geschwindigkeit, mit der sich die Molecüle des Gases bewegen, berechnen. 1 ccm Wasserstoff wiegt, wie wir wissen, nur 0,000 089 95 g; diese kleine Masse muss eine sehr grosse Geschwindigkeit besitzen, um den etwa 1 kg pro Quadratcentimeter betragenden Druck auf die sechs Flächen des Würfels ausüben zu können. So legen die Molecüle des Wasserstoffgases bei einer Temperatur von 0° einen Weg von 1859 m in der Secunde zurück, diejenigen des Sauerstoffgases, welches fast 16 mal so schwer ist, nur 465 m, die des Kohlenoxydgases 497 m, die des Kohlensäuregases 396 m.

Bunsen's Methode.

Wichtiger noch als diese absoluten Zahlen selbst ist für uns der Umstand, dass diese Zahlenwerthe in einer ganz bestimmten Beziehung zu dem specifischen Gewichte stehen, welches die verschiedenen Gase unter gleichen äusseren Umständen, z. B. unter Atmosphärendruck, zeigen. Ist ein Gas z. B. 16 mal so leicht als ein anderes, so ist die Geschwindigkeit, mit der sich seine Molecüle bewegen, viermal so gross. Diese Geschwindigkeiten der Molecüle kann man nach dem Vorgange von Bunsen auf überaus einfache Weise messen, indem man die Gase unter gleichen äusseren Umständen durch eine sehr feine Oeffnung ausströmen lässt. Je specifisch schwerer ein Gas ist, desto langsamer strömt ein und dasselbe Volumen durch die feine Oeffnung aus, und zwar verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den specifischen Gewichten. Das 16 mal so schwere Sauerstoffgas z. B. braucht viermal so viel Zeit, als das Wasserstoffgas.

Die Temperatur ist, wie aus dem Vorstehenden erhellt, gar kein directes Maass für die Geschwindigkeit der Gasmolecüle. Diejenige

Temperatur, bei welcher ein Gas die doppelte Moleculargeschwindigkeit besitzt, nennen wir nicht die doppelte, sondern die vierfache der Anfangstemperatur. Damit z. B. das Wasserstoffmolecül in der Secunde nicht 465 m, sondern 2·465 oder 930 m zurücklegt, müssen wir es von 0° ($T = 273$) auf die vierfache absolute Temperatur ($T = 1092$) oder dreimal 273, also 819° erhitzen. Dann zeigt das Gas den vierfachen Druck und die doppelte Ausströmungsgeschwindigkeit, wie bei 0°. Oder wenn wir das Gas bei der hohen Temperatur sich auf das vierfache Volumen ausdehnen lassen, so zeigt es wieder Atmosphärendruck, aber nur die halbe Ausströmungsgeschwindigkeit, als bei der Anfangstemperatur, weil seine Molecüle sich zwar doppelt so schnell bewegen, aber viermal so dünn gesäet sind.

Ferner ergiebt sich aber als nothwendige und sehr wichtige Folge der besprochenen eigenartigen Structur der Gase, dass alle Gase in gleichen Räumen unter gleichen äusseren Bedingungen gleich viel Molecüle enthalten, denn die Wärmebewegung theilt sich nach den Gesetzen der Mechanik von einem Molecül dem anderen in der Weise mit, dass nach erfolgtem Temperaturausgleich nicht etwa alle Molecüle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, sondern die gleiche lebendige Kraft $\frac{m \cdot v^2}{2}$.

Avogadro's Hypothese.

Mit dieser gleichen lebendigen Kraft erkämpft sich aber unter gleichen äusseren Bedingungen (gleichem Druck) jedes Molecül auch den gleichen Raum, indem die schweren Molecüle wesentlich durch die Wucht ihrer Stösse, die leichten aber durch deren Häufigkeit wirken. Diese Thatsache, dass sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viel Molecüle befinden, ist zuerst von Avogadro aufgefunden und zunächst für ein selbständiges Gesetz gehalten worden. Erst später hat man erkannt, dass dieses Gesetz eine nothwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase ist.

Das Gewicht der Molecüle der Gase ist somit direct proportional dem specifischen Gewichte der Gase. Für einige bekannte Gase mögen diese Zahlen, welche Maxwell berechnet hat, hier Platz finden.

	Wasserstoffgas	Sauerstoffgas	Kohlenoxydgas	Kohlensäure
Specifische Gewichte (abgerundet)	1	16	14	22
Mittlere Geschwindigkeit der Molecüle in Metern pro Secunde	1859	465	497	396
Mittlerer Weg, den das Molecül zwischen zwei Zusammenstössen zurücklegt, in Tausendstel Mikra	96,5 mμ	56,0 mμ	48,2 mμ	37,9 mμ
Anzahl der Zusammenstösse in Millionen pro Secunde	17 750	7646	9489	9720
Durchmesser der Molecüle in Tausendstel Mikra	0,58 mμ	0,76 mμ	0,83 mμ	0,93 mμ
Absolutes Gewicht des Molecüls in Grammen	$46 \cdot 10^{-25}$	$736 \cdot 10^{-25}$	$644 \cdot 10^{-25}$	$1013 \cdot 10^{-25}$

Diese Zahlen können nur als angenäherte betrachtet werden, da unsere gegenwärtigen Kenntnisse zur ganz genauen Ermittelung der absoluten Maasse der Molecüle nicht ausreichen. Es genügt aber für die Zwecke der Chemie vollkommen, die ungefähre Grössenordnung der Molecüle zu kennen und zu wissen, dass dieselben äusserst klein sind, verglichen mit allen dem unbewaffneten oder bewaffneten Auge wahrnehmbaren Gegenständen, und dass ausserdem die Dimensionen eines Gasmolecüls ziemlich klein sind gegen den Weg, welchen es von einem Zusammenstosse bis zu dem anderen zurücklegt.

Von grösster Wichtigkeit dagegen ist das Verhältnis der Gewichte der Molecüle, welches auf chemischem Wege mit sehr grosser Genauigkeit ermittelt werden kann. Da sich bei näherer Untersuchung herausgestellt hat, dass das Molecül des Wasserstoffs kein ganz einfaches Molecül ist, sondern noch aus zwei gleichen Theilen besteht, so bezieht man die Moleculargewichte aller Körper nicht auf Wasserstoff = 1, sondern auf Wasserstoff = 2. Den in obiger Tabelle wiedergegebenen specifischen Gewichten (1, 16, 14, 22) entsprechen also folgende Moleculargewichte:

Wasserstoff	2	Kohlenoxyd	28
Sauerstoff	32	Kohlensäure	44.

Dies sind abgerundete Zahlen; die genauen Zahlen, auf welche es uns bei diesen allgemeinen Betrachtungen noch nicht ankommt, werden wir später ermitteln lernen.

Berechnung des Moleculargewichts flüssiger und fester Körper aus dem osmotischen Druck.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, auch die Moleculargewichte der flüssigen und festen Körper, welche schwer flüchtig sind, zu ermitteln. Wie van't Hoff gezeigt hat, braucht man solche Körper nur in einem indifferenten (die zu untersuchenden Körper nicht stofflich verändernden) Lösungsmittel aufzulösen, mit dieser Lösung ein geschlossenes Gefäss mit poröser Wand zu füllen und dieses Gefäss in ein grösseres, mit demselben Lösungsmittel angefülltes zu versenken. Der gelöste Körper verhält sich dann in dem Gefässe wie ein Gas; seine Molecüle, in ihrer Wechselwirkung durch die Molecüle des indifferenten Lösungsmittels gehindert, bewegen sich unabhängig, wirken nur durch ihre Anzahl und üben auf die Wände des Gefässes, wenn diese für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Körper aber undurchlässig sind, einen Druck aus, einer Schaar kleiner Fische in einem ins Wasser versenkten geschlossenen Netze vergleichbar. Dieser Druck, welcher auch die bekannten Erscheinungen der Endosmose veranlasst und, wie Pfeffer gezeigt hat, von der grössten Bedeutung für die mechanischen Vorgänge im Pflanzen- und Thierkörper ist, wird als osmotischer Druck bezeichnet. Beträgt der osmotische Druck einer Lösung gerade eine Atmosphäre, so enthält die Lösung im Liter ebenso viel Molecüle des gelösten Stoffes, als ein Liter eines Gases Gasmolecüle enthält, und das Gewicht der gelösten Substanz ist dann direct ver-

gleichbar mit den unter Atmosphärendruck gewogenen Gasmengen, die das gleiche Volumen einnehmen.

Bestimmung des Moleculargewichts durch Siedepunktserhöhung od. Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.

Theoretisch lässt sich also das Moleculargewicht jedes festen oder flüssigen Körpers aus seinem osmotischen Druck berechnen. Praktisch ist diese Art von Bestimmungen indessen nicht gerade sehr bequem, und man benutzt daher lieber einige andere Eigenschaften der Lösungen zur Moleculargewichtsbestimmung. Die physikalischen Constanten eines Lösungsmittels, vornehmlich der Siedepunkt und der Schmelzpunkt, ändern sich nämlich, wenn man in dem Lösungsmittel eine Substanz auflöst, und zwar proportional dem osmotischen Drucke des gelösten Körpers. So kann man denn auch aus den Störungen, welche die Verunreinigung eines Lösungsmittels mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers bei dem Krystallisiren oder Verdampfen des Lösungsmittels verursacht, das Moleculargewicht des beigemengten Körpers berechnen.

Bei den Metallen, welche uns als chemisch einfache Körper hier in erster Linie interessiren, haben Heycock und Neville die Moleculargewichte nach der Schmelzpunktsmethode festgestellt. Als Lösungsmittel wurde besonders das Zinn, ausserdem das Wismuth, das Cadmium und das Blei angewandt. Es ergaben sich z. B. — wir geben nur einen Theil der Untersuchungen wieder — in allen diesen Lösungsmitteln übereinstimmend folgende Moleculargewichte:

Natrium	23	Platin	193
Kupfer	63	Gold	196.
Palladium	106	Thallium	203
Silber.	107	Blei	205

Nur ein Theil der Metalle ist im Gaszustande bekannt; aus der Dampfdichte sind folgende Moleculargewichte bestimmt:

Zink	65
Cadmium	111
Quecksilber	199

Doch nicht nur der Druck, welchen die Körper im Gaszustande und im gelösten Zustande auf die Gefässwände ausüben, ist ein Maass für die ihnen innewohnende Wärmeenergie, und damit ein Maass für die Grösse ihrer Molecüle. Man kann auch direct die Wärmemenge messen, welche nothwendig ist, um ein bestimmtes Gewicht der Körper auf eine gewisse Temperatur zu bringen, und daraus Schlüsse auf ihre Moleculargrösse ziehen.

Specifische Wärme.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. 1 kg Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, braucht man eine viel grössere

Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper (1 kg, 1 g etc.) um 1°, oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre **specifische Wärme** oder **Wärmecapacität**. Gewöhnlich setzt man die specifische Wärme eines Kilogramms Wasser = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 kg Wasser nöthig hat, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden. Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heisst das, wenn 1 kg Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 kg Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,032, des Schwefels 0,2026 u. s. w.

Bestimmung der specifischen Wärme durch das Calorimeter.

Das Instrument, welches zur Bestimmung der specifischen Wärme dient, heisst das Calorimeter. Die Bestimmung der specifischen Wärme starrer Körper ist noch eine verhältnissmässig einfache Operation, aber diejenige der Gase wird dadurch sehr erschwert, dass diese sich während der Erwärmung ausserordentlich stark ausdehnen. Die Bedeutung der Ermittelung der specifischen Wärme für die Bestimmung des Moleculargewichtes einfacher Körper ist zuerst von **Dulong** und **Petit** erkannt worden. Die Werthe stimmen mit den nach anderen Methoden ermittelten, wie sie theilweise in den vorstehenden Tabellen bereits mitgetheilt worden sind, überein und man hat die auf Wasser gleich 1 bezogene specifische Wärme nur in die Zahl 6,4 hineinzudividiren, um das Moleculargewicht des betreffenden Stoffes zu erhalten. Für die permanenten Gase erhält man dabei z. B. folgende Zahlen:

Wasserstoff	2	Sauerstoff	32
Helium	4	Argon	40
Stickstoff	28		

Bei den Metallen, die in grosser Zahl untersucht worden sind, erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten Werthe. Auch einige Halbmetalle sind hier beigefügt, während andere fortgelassen sind, deren specifische Wärme mit wechselnder Temperatur nicht constant bleibt.

Elemente	Moleculargewicht	Elemente	Moleculargewicht
Antimon	120	Indium	113
Arsen	75	Jod	126
Blei	205	Iridium	192
Cadmium	111	Kalium	39
Eisen	56	Kobalt	58
Gold	196	Kupfer	63

Elemente	Moleculargewicht	Elemente	Moleculargewicht
Lithium	7	Quecksilber	199
Magnesium	24	Rhodium	102
Mangan	55	Silber	107
Molybdän	96	Tellur	126
Natrium	23	Thallium	203
Nickel	58	Wismuth	207
Osmium	190	Wolfram	183
Palladium	106	Zink	65
Platin	195	Zinn	118

Verhältnis der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen.

Bei der Ermittelung der specifischen Wärme von Gasen ist noch ein besonderer Punkt von grosser Wichtigkeit. Die oben mitgetheilten Moleculargewichtszahlen werden erhalten, wenn man die Gase sich während der Erwärmung ausdehnen lässt, also ihre specifische Wärme unter constantem Druck bestimmt. Schliesst man die Gase fest in ein geschlossenes Gefäss ein, so verbrauchen sie zur Erhöhung ihrer Temperatur eine viel geringere Wärmemenge, weil sie dabei nicht jene Arbeit zu leisten brauchen, die bei der Ausdehnung mit der Ueberwindung des Druckes verknüpft ist. Für ein ideales Gas kann man, wenngleich bis jetzt nicht auf einfache Weise, das Verhältnis dieser beiden Werthe: der specifischen Wärme bei constantem Druck und der specifischen Wärme bei constantem Volumen, berechnen. Es ergiebt sich das Verhältnis 5 zu 3, d. h. $\frac{2}{3}$ der zur Erhitzung eines eingeschlossenen Gasquantums nothwendigen Wärmemenge sind weiter erforderlich, um die mit der Ausdehnung des Gases verbundene Arbeit zu leisten. Während nun das Quecksilbergas, das Helium und das Argon sich in dieser Hinsicht vollkommen normal verhalten, zeigen die übrigen, nicht metallischen Gase, und zwar selbst diejenigen, welche sonst in ihren Eigenschaften einem idealen Gase sehr ähnlich sind, ausserordentlich starke Abweichungen.

	Verhältnis der beiden specifischen Wärmen		Verhältnis der beiden specifischen Wärmen
Helium	1,67	Stickstoff	1,41
Argon	1,67	Sauerstoff	1,40
Quecksilbergas . .	1,67	Chlor	1,30
Wasserstoff	1,41	Brom (gasförmig) . .	1,29

Die Ursache für diese auffallende Erscheinung liegt darin, dass das Wasserstoffgas, das Stickstoffgas, das Sauerstoffgas, das Chlorgas und der Bromdampf nicht aus einfachen, sondern aus zusammengesetzten Molecülen bestehen. Bei dem Chlorgase und noch mehr bei dem Bromgase zeigt sich dies schon beim Erhitzen: sie nehmen bei hoher Temperatur an Volumen auffallend stark zu, ein Zeichen dafür, dass die Zahl der vorhandenen Molecüle zunimmt. Dies ist

nicht anders erklärlich, als durch die Annahme, dass die Molecüle dieser Gase in Folge der stärkeren Wärmebewegung in einfachere Molecüle zerfallen. Bei dem Dampfe des dem Chlor und dem Brom sehr ähnlichen Jods lässt sich diese Zersetzung bei heller Glühhitze so weit treiben, dass sich aus dem Volumen des Joddampfes bei hoher Temperatur die Anwesenheit von genau doppelt so viel Molecülen berechnet, als in dem Joddampfe bei mässiger Temperatur vorhanden sind. Bei dem Chlor, Brom und Jod ist es also sofort klar, warum sie Unregelmässigkeiten in der specifischen Wärme zeigen: ein erheblicher Theil der zugeführten Wärmeenergie wird dazu verbraucht, um die beiden Theilchen, welche erst zusammen ein Molecül dieser Körper ausmachen, für sich selbständig in Bewegung zu setzen, dadurch gewissermaassen das sie vereinigende Band zu lockern und schliesslich die Sprengung des zusammengesetzten Molecüls in zwei einfache Molecüle zu bewirken. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei manchen Elementen auch die Kälte ebenso einwirkt, wie hier die Wärme, so dass sie im starren Zustande einatomig, im flüssigen oder gasförmigen dagegen mehratomig wären. Die auf Seite 43 für Antimon, Arsen und Jod angegebenen Werthe lassen diese Deutung zu.

Innermoleculare Bewegung.

Solche einfachen Molecüle, welche sich durch die der Chemie zu Gebote stehenden Mittel nicht zerlegen lassen, nennen wir nach dem Vorgange des griechischen Naturforschers Demokrit Atome (von dem griechischen τέμνω, *temno*, ich schneide, mit vorgesetztem *α privativum*). Ausser den einfachen Molecülen, welche nur aus einem Atom bestehen, wie diejenigen der Metalle und der die Elektricität ebenfalls gut leitenden Edelgase Argon und Helium, giebt es also auch Molecüle, welche aus zwei und mehr gleichen Atomen bestehen. Die Volumverhältnisse bei den chemischen Umsetzungen, die auf Seite 74 dieses Lehrbuches abgehandelt werden, liefern in der That den exacten Beweis, dass nicht nur das Molecül des Chlors, des Broms und des Jods, sondern auch die Molecüle des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs aus je zwei gleichen Atomen bestehen. Also auch bei diesen noch bei recht niedrigen Temperaturen permanenten und bei Glühhitze nicht dissociirenden Gasen ist die Unregelmässigkeit, welche sie hinsichtlich ihrer specifischen Wärme zeigen, auf eine innermoleculare Bewegung zurückzuführen, indem die beiden Atome, welche bei diesen Gasen zu je einem Molecül vereinigt sind, Schwingungen gegen einander auszuführen vermögen. In dem Phosphor werden wir gar einen Körper kennen lernen, der einen aus vieratomigen Molecülen bestehenden, recht beständigen Dampf liefert. Andere Dämpfe, deren Molecüle den Volumverhältnissen nach ebenfalls aus einer grösseren Zahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, wie z. B. der Dampf des Schwefels oder des Arsens, sind leichter zersetzlich und gehen bei hoher Temperatur unter sehr starker Volumvermehrung in leichtere, aus zwei- oder einatomigen Molecülen bestehende Dämpfe über.

Atome.

Einatomige und mehratomige Molecüle.

Das Wesen der stofflichen Veränderung.

Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften.

Die Mathematik operirt nur mit Zahl und Form. Von anderen durch unsere Sinne wahrnehmbaren Eigenschaften der Körper, wie Farbe, Härte, Schwere, sieht der Mathematiker völlig ab; er wird z. B. ein blaues Dreieck für congruent mit einem rothen Dreieck erklären, falls nur die Winkel und die Seitenlängen beider gleich sind.

Gebiet der Physik.

Die Physik beschäftigt sich dagegen mit allen diesen näheren Eigenschaften der Körper, welche durch Bewegungsvorgänge wahrgenommen und, wie ein näheres Studium lehrt, durch verschiedene Formen der Bewegung verändert werden können. Mit der grobsinnlichen Massenbewegung hat die Mechanik zu thun, mit einer feineren rhythmischen die Akustik. Mit noch feineren Arten der Bewegung, welche nicht mehr ohne Weiteres als solche wahrgenommen werden können, beschäftigen sich die übrigen Theile der Physik: Arten der Bewegung, welche als Wärme und Licht oder als Elektricität auftreten. Die Physik prüft nun, welche Zustandsänderungen diese Bewegungen an den Stoffen — so nennt man die Körper, wenn man auf Menge und Form keine Rücksicht nimmt — hervorbringen.

Die Ermittelung der Gesetzmässigkeit und des inneren Zusammenhanges der Erscheinungen, welche, bei der gegenseitigen Berührung der Naturkörper auftretend, von keiner materiell nachweisbaren Veränderung derselben begleitet sind, sondern wesentlich darin bestehen, dass die Materien bei unveränderter Natur auf längere oder kürzere Zeit gewisse Eigenschaften erlangen, die sie vorher nicht besassen, gehört also zu den Aufgaben desjenigen Theiles der Naturwissenschaften, welchen wir Physik nennen.

Wenn man z. B. eine Glas- oder Siegellackstange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Theilchen einer Federfahne, Hollundermarkkügelchen und dergleichen mehr, anzuziehen. Die Stange hat aber im Uebrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegellack ist Siegellack geblieben und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äusseren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung, zu entdecken. Diese einzige neue Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegellack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden — leichte Körper anzuziehen — ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streicht man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie auch immer unter-

suchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahles nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging. Durch Erhitzen kann ihm diese Eigenschaft wieder genommen werden.

Diese und ähnliche Veränderungen, welche dem Gebiete der Physik angehören, haben demnach alle etwas Gemeinsames: nach dem Aufhören der Bewegung oder dem Zurückkehren in die frühere Bewegungsform bleibt keine wesentliche, stoffliche Aenderung zurück. Nicht nur der geworfene Stein, die in Schwingung versetzte Stimmgabel zeigen alle früheren Eigenschaften, wenn sie wieder zur Ruhe kommen, sondern auch das geschmolzene Eis, das verdampfte Wasser, das geglühte Platin, der elektrisch gemachte Schwefel oder Siegellack und die magnetisirten Stahlstäbe kehren in den ursprünglichen Zustand völlig zurück, wenn die eigenthümlichen Arten der Bewegung, in der sie sich befanden, ihnen wieder genommen werden.

Bei physikalischen Vorgängen bleibt die stoffliche Natur der Körper ungeändert.

Wesentlich verschieden von diesen physikalischen Vorgängen sind diejenigen Processe, bei denen Stoffe mit ihren specifischen Eigenschaften verschwinden, und solche an ihrer Stelle erscheinen, die ganz anderer Natur sind. Diese Vorgänge der Stoffveränderung nennen wir **chemische Vorgänge** oder **chemische Reactionen**.

Bei chemischen Reactionen verschwinden Stoffe und neue erscheinen an ihrer Stelle.

Wenn wir z. B. einen Körper, den wir später unter dem Namen **Kalium** näher kennen lernen werden, ein silberglänzendes, höchst merkwürdiges Metall, mit Wasser in Berührung bringen, so wird es augenblicklich Jedermann klar, dass hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper: des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das auf Wasser geworfene Kalium entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine **Luftart**, die, wenn man sie aufsammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmälig verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche **nicht** mehr **reines Wasser** ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiederlauge) und hat unter anderem die Eigenschaft, das Roth gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebensowohl als das Wasser haben, indem sie mit einander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, dass daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmälig mit einer braunrothen, grobpulverigen Substanz, die wir **Rost** nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen oder den

Stahl charakteristisch sind. Hat man das Eisen oder den Stahl, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, dass sämmtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, dass der Rost schwerer wiegt als das Eisen, eine Thatsache, welche erst verhältnismässig spät zu allgemeiner Anerkennung gelangte.

Schon im Alterthum gab es freilich naturwissenschaftlich und technisch gebildete Leute, die richtig beobachteten und denen solche Gewichtsveränderungen nicht entgehen konnten. Sie blieben jedoch in der Minderzahl, und ein in der Chemie ganz unerfahrener Mann, wie Plato, der zu hohem und lange Jahrhunderte andauerndem Ansehen gelangte, konnte Glauben finden mit seiner Behauptung: der Vorgang des Rostens bestehe in dem Entweichen eines im metallischen Eisen wirksamen Stoffes. Noch vor 200 Jahren hat Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine geistreiche, aber natürlich hinfällige Theorie der Verbrennung, die Phlogistontheorie, auf diese falsche Prämisse Plato's gegründet.

In der That beruht die Bildung des Rostes aber darauf, dass das Eisen sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Stoffen vereinigt und diese Vereinigung dann das darstellt, was wir Rost nennen: einen [illegible] und [illegible] Körper. Es haben sonach das Eisen [illegible] zu Rost wurden, eine tiefgreifende Veränderung [illegible] Eigenschaften erfahren.

W[illegible] Zustande, wie es bei den Metall[illegible] mit pulverigem Schwefel [illegible] wir am Ende ein Pulver, [illegible] Eisenfeile, noch jene des [illegible] glauben könnte, es [illegible] gegenseitigen Ein[illegible] aber nicht so: denn [illegible] unter der Lupe oder [illegible] Schwierigkeit die ein[illegible] unterscheiden und er[illegible] der Schwefel Schwefel [illegible] wir ferner dieses innige [illegible] übergiessen, so sehen [illegible] vertheilt und all[illegible] und Abgiessen des[illegible] schwererer

[illegible] wir das innige [illegible] Dann zeigt sich [illegible] und wenn dieselbe zu [illegible] Masse kein [illegible] durch die

Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bei erhöhter Temperatur ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Eisens, noch jene des Schwefels, sondern ganz andere, nur ihm eigenthümliche Eigenschaften besitzt.

Gebiet der Chemie.

In das Gebiet der Chemie fallen also alle jene bei der Einwirkung der Stoffe auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Aenderung ihrer Qualität begleitet sind; alle diejenigen Veränderungen, welche die Bildung neuer Körper anzeigen.

Alphabet der Chemie

Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, muss vor Allem ihre Elemente, er muss ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er muss ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigenthümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper auf einander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabetes beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Körper auf einander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen giebt, ist ganz gleichgültig, er ist rein conventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein todtes Wort, ganz werthlos für das Verständnis; dem, der sie kennt, ist dieser Name, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Augenblicke vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Luft, Schwefel, Phosphor sind todte Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt, für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen, und zwar so weit es möglich ist, durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorruft und vor Augen führt.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie bereits an Beispielen erläutert wurde, eine grosse Anzahl durch die wechselseitige Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurtheilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns ihre Eigenschaften vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lehren.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch auf einander ein, und eine Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Cigarre, das Leuchten der Gasflammen, das Brennen des Oeles in unseren Lampen, der Kohlen im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Athmen — es sind Vorgänge, zu deren Verständnis die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Functionen unseres Lebensprocesses, des Lebensprocesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältnis zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge von Gewerben und Fabrikationszweigen beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben ihrem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere nennt man auch technische Chemie, insoweit sie die Grundlage der zu mächtiger Entwickelung gelangten chemischen Industrie geworden ist. Diese angewandte Chemie zerfällt wieder in eine Anzahl einzelner Zweige: man unterscheidet z. B. die Technik der chemischen Grossindustrie im engeren Sinne, welche sich mit der Darstellung der zu Massenartikeln gewordenen Salze, Säuren und Alkalien beschäftigt, von der Hüttenchemie, die sich an den Bergbau anlehnt und die Gewinnung der Metalle und Metallpräparate auf pyrochemischem Wege zum hauptsächlichsten Gegenstande hat. Auch die Farbenchemie, die Parfümchemie, die Nahrungsmittelchemie, die Chemie der pharmaceutischen Präparate und Medicamente, sowie die Chemie der landwirthschaftlichen Producte sind solche Zweige der angewandten Chemie.

Allgemeine und angewandte Chemie.

In neuerer Zeit werden auch häufig die mit Hülfe des elektrischen Stromes erzeugten chemischen Umwandlungen als besonderes Capitel unter dem Namen Elektrochemie zusammengefasst. Die Elektrochemie gehört zum Theil zur allgemeinen und theoretischen Chemie, hat aber auch für einige Gebiete der angewandten Chemie, z. B. für die chemische Grossindustrie und für die Gewinnung der Metalle, eine grosse Bedeutung erlangt.

Auch die allgemeine oder theoretische Chemie zerfällt in eine Reihe von Unterabtheilungen. Eine Anzahl von Erscheinungen, die auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik liegen, werden unter dem Namen physikalische Chemie zusammengefasst; ausserdem unterscheidet man als besondere Zweige die analytische Chemie, die physiologische Chemie u. a. m.

Anorganische und organische Chemie.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist eine durch die historische Entwickelung unserer Wissenschaft gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtete zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche,

vorkommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere gebildeten und anderen aus diesen sich ableitenden Stoffen beschäftigte. Als man dann einsah, dass durch diesen Lebensprocess wesentlich neue Bedingungen für den chemischen Umsatz durchaus nicht geschaffen werden, hat man doch aus Zweckmässigkeitsgründen die Sitte beibehalten, die grosse Schaar complicirter Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, welche zum Theil im Pflanzen- und Thierkörper eine wichtige Rolle spielen, als „organische Körper“ gesondert zu behandeln.

Etymologie des Wortes Chemie.

Die Abstammung und Bedeutung des Wortes „Chemie“ ist bis jetzt nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden. Man hat an die griechischen Worte χέω, *cheo*, ich giesse, und χυμός, *chymos*, der Saft, gedacht; es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass dieses Wort, welches bei altgriechischen Schriftstellern in den Formen χημία, χημεία, χημευτική vorkommt, wirklich griechischen Ursprungs ist. Viel wahrscheinlicher ist die zuerst von Alexander v. Humboldt ausgesprochene Ansicht, dass das Wort „Chemie“ von der Benennung abzuleiten sei, welche die Egypter ihrem Lande gaben. Egypten heisst nämlich *Chemi*, *Cham* oder *Chami*, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen *cham* schwarz heisst. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von *Chemi*, oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Egyptens, des Landes, in welchem Chemie in der That mit besonderem Eifer betrieben wurde. Vielleicht muss auch das deutsche Wort „Schwarzkunst“ auf denselben Ursprung zurückgeführt werden. Als die Araber die Erbschaft des alten Industrielandes Egypten übernahmen, wurde dem Namen unserer Wissenschaft der arabische Artikel vorgesetzt; sie hiess von da an das Mittelalter hindurch Alchemie oder auch Alchymie. Später kehrte man zu dem einfachen Namen Chemie zurück.

Grundgesetze des chemischen Umsatzes.

Bei den physikalischen Vorgängen bleibt das Gewicht der untersuchten Stoffe stets dasselbe. Anders bei chemischen Reactionen. Wir wollen zwei einfache Fälle chemischer Umsetzung näher betrachten.

Das Magnesium ist ein weisses, leichtes Metall, welches durch seine Verwendung in der Photographie und in der Feuerwerkerei bekannt ist. Nähern wir ein Stück Magnesiumband einer Flamme, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und verwandelt sich in ein lockeres, weisses Pulver, welches man gebrannte Magnesia zu nennen pflegt.

Das „rothe Präcipitat“ oder Quecksilberoxyd ist ein hochrothes, schweres Pulver. Erhitzen wir es stark in einem Reagirrohre oder in einer kleinen Retorte, so verschwindet das rothe Pulver schliesslich

vollständig, indem sich an den kälteren Theilen des Glases Tropfen von metallischem Quecksilber niederschlagen.

Bei chemischen Reactionen treten Gewichtsveränderungen ein.

In beiden Fällen ist der chemische Umsatz mit einer starken Gewichtsveränderung verbunden. Sammelt man die freilich sehr leicht verstäubende weisse Magnesia ohne Verlust, so erhält man aus 3 g Magnesium 5 g gebrannte Magnesia; von dem Quecksilberoxyd liefern dagegen 27 g nur 25 g Quecksilbermetall. Im ersten Falle ist eine starke Gewichtsvermehrung, im zweiten eine Gewichtsverminderung eingetreten, und die nähere Untersuchung zeigt, dass bei der Verbrennung des Magnesiums ausser dem Magnesiummetall (3 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoff der Luft (2 g) verschwunden, im zweiten Falle aber neben dem metallischen Quecksilber (25 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoffgas (2 g) entstanden ist. Merkwürdiger Weise lehrt nun die Erfahrung, dass diese beiden Arten von Umsetzungen die einfachsten sind, welche in der Chemie vorkommen. Anscheinend wäre es doch ein sehr viel einfacherer Process, wenn *ein* Körper verschwände und nur *ein* neuer Stoff an dessen Stelle aufträte; dies beobachtet man aber äusserst selten, meist nur bei höchst complicirt zusammengesetzten Substanzen. In der Regel verschwinden mindestens *zwei* verschiedene Stoffe, wenn sich ein neuer Stoff bildet, oder wenn nur *ein* Stoff verschwindet, wie bei der Erhitzung des Quecksilberoxyds, so treten an dessen Stelle mindestens *zwei* neue Stoffe auf (das Quecksilbermetall und der Sauerstoff).

Wie gestalten sich die *einfachsten* chemischen Processe?

Dieser Umstand verdient als die erste grundlegende Erkenntnis über die Natur der chemischen Umsetzung ganz besonders hervorgehoben zu werden, denn im Verein mit den gleich zu besprechenden Gewichts- und Volumverhältnissen bildet dieser Thatbestand den sichersten Beweis für die Richtigkeit der Atomlehre, von deren Nothwendigkeit bereits viele Beobachtungen mehr physikalischer Art, namentlich bei den Gasen und Dämpfen, uns überzeugt haben (S. 38 bis 45).

Synthetische und analytische Processe.

Wir haben also bereits bei den einfachsten chemischen Reactionen *zwei Arten* wohl von einander zu unterscheiden:

1) aus zwei Stoffen bildet sich ein neuer Stoff (synthetischer Process);
2) aus einem Stoff bilden sich zwei neue Stoffe (analytischer Process).

Die Bildung der weissen Magnesia aus Magnesium und Sauerstoff ist also ein *synthetischer* Process, die Entstehung des Quecksilbers und des Sauerstoffs aus dem rothen Präcipitat dagegen ein *analytischer* Process; Magnesium und Sauerstoff *vereinigen* sich zu weisser Magnesia, rothes Präcipitat *zerfällt* in Quecksilber und Sauerstoff. Die Gewichte des Magnesiums (3 g) und des Sauerstoffs (2 g) stehen in dem festen Verhältnisse 3 : 2 und sind *zusammen* gleich demjenigen der Magnesia (5 g), woraus sich für synthetische Processe folgendes Gesetz ergiebt:

> Die Gewichte der sich zu einem neuen Stoffe vereinigenden Substanzen stehen zu einander so wie zu dem Gewichte des gebildeten Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Bei analytischen Processen zeigen sich ganz analoge Gesetzmässigkeiten; bei der als Beispiel angeführten Reaction werden stets aus 27 g Quecksilberoxyd gerade 25 g Quecksilber und 2 g Sauerstoffgas erhalten, und allgemein gilt das Gesetz:

> Die Gewichte der aus einem Stoffe gebildeten neuen Stoffe stehen zu einander so wie zu dem Gewichte des ursprünglichen Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Denken wir uns eine grössere Reihe von auf einander folgenden theils synthetischen, theils analytischen Processen, und greifen hier aus der Anzahl der in diese Reactionen eintretenden Stoffe beliebig einen heraus, und ebenso einen aus der Zahl der entstandenen Stoffe, so können wir die erläuterten Gesetzmässigkeiten in folgende allgemeine Form fassen:

> Entsteht aus einem Stoffe durch chemische Umsetzung ein neuer, so steht das Gewicht des ursprünglichen Stoffes zu demjenigen des entstandenen in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Die schärfsten Beweise für die Richtigkeit dieser Sätze hat der belgische Chemiker Stas durch eine Reihe bewundernswerther Untersuchungen erbracht. Derselbe Forscher, sowie auch neuerdings Landolt, hat sehr genaue Beobachtungen darüber angestellt, dass die Summe der Gewichte vor einer chemischen Reaction gleich der Summe der Gewichte nach derselben ist. Also bewährt sich auch bei chemischen Umsetzungen das allgemein gültige Gesetz von der Erhaltung der Materie (Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des wägbaren Stoffes).

Erhaltung der Materie.

Elemente und Verbindungen.

Wir haben oben bereits zwei Arten von chemischen Processen kennen gelernt, nämlich die analytischen oder zerlegenden Processe einerseits und die synthetischen oder aufbauenden Processe andererseits. Während wir durch synthetische Processe immer zu complicirteren Körpern gelangen, liefern uns die analytischen Processe Stoffe, welche einfacherer Natur sind, als das Ausgangsmaterial. Das Bleisulfat lässt sich z. B. in Bleiglätte und Schwefelsäureanhydrid spalten, die Bleiglätte wieder in Blei und Sauerstoff; das Schwefelsäureanhydrid in Schwefel und Sauerstoff. Bald gelangen wir aber zu einer Grenze: wir erhalten Stoffe, welche sich analytischen Processen nicht mehr unterwerfen lassen, also chemisch nicht mehr zerlegt werden können. Diese Stoffe, von denen es nur eine ganz beschränkte Anzahl giebt, bezeichnen wir als Grundstoffe oder Elemente. Man kennt gegen-

Name des Elementes	Zeichen	Atom-gewicht	Name des Elementes	Zeichen	Atom-gewicht
Aluminium . . .	Al	26,91	Nickel	Ni	58,41
Antimon	Sb	119,52	Niob (Kolumbium)	Nb	93,3
Argon	Ar	39,7	Osmium	Os	189,55
Arsen	As	74,52	Palladium	Pd	105,56
Baryum	Ba	136,40	Phosphor	P	30,79
Beryllium	Be	9,01	Platin	Pt	193,41
Blei	Pb	205,36	Praseodym	Pr	142,4
Bor	B	10,86	Quecksilber . . .	Hg	198,5
Brom	Br	79,34	Rhodium	Rh	102,23
Cadmium	Cd	111,08	Rubidium	Rb	84,78
Cäsium	Cs	131,89	Ruthenium	Ru	100,91
Calcium	Ca	39,78	Samarium	Sa	148,9
Cer	Ce	139,1	Sauerstoff	O	15,88
Chlor	Cl	35,18	Scandium	Sc	43,7
Chrom	Cr	51,74	Schwefel	S	31,83
Eisen	Fe	55,60	Selen	Se	78,4
Erbium	Er	165,0	Silber	Ag	107,11
Fluor	Fl	18,89	Silicium	Si	28,18
Gadolinium . . .	Gd	154,9	Stickstoff	N	13,94
Gallium	Ga	68,5	Strontium	Sr	86,95
Germanium . . .	Ge	71,75	Tantal	Ta	181,2
Gold	Au	195,74	Tellur	Te	127,1
Helium	He	4,00	Terbium	Tb	158,8
Indium	In	112,8	Thallium	Tl	202,60
Jod	J	125,89	Thor	Th	230,87
Iridium	Ir	191,66	Thulium	Tu	169,4
Kalium	K	38,82	Titan	Ti	47,79
Kobalt	Co	59,07	Uran	U	237,77
Kohlenstoff . . .	C	11,92	Vanadin	V	50,99
Kupfer	Cu	63,12	Wasserstoff . . .	H	1,000
Lanthan	La	137,6	Wismuth	Bi	206,54
Lithium	Li	6,97	Wolfram	W	182,7
Magnesium . . .	Mg	24,18	Ytterbium	Yb	171,7
Mangan	Mn	54,57	Yttrium	Y	88,28
Molybdän	Mo	95,26	Zink	Zn	64,91
Natrium	Na	22,88	Zinn	Sn	118,15
Neodym	Ne	139,4	Zirkon	Zr	89,9

wärtig 74 solcher chemischer Elemente, hat aber Grund anzunehmen, dass die Zahl der wirklich vorhandenen chemischen Elemente etwas grösser ist. Die Thatsache nämlich, dass noch in den letzten Jahren neue chemische Elemente entdeckt worden sind, welche sich durch die Seltenheit ihres Vorkommens bis dahin der Wahrnehmung entzogen

hatten, lässt darauf schliessen, dass auch in der Zukunft noch weitere Entdeckungen seltener Elemente bevorstehen (vergl. hierüber auch das Capitel über das periodische System der Elemente am Schlusse dieses Buches). Wir können demnach die Zahl der auf der Erde vorhandenen Elemente auf ungefähr 100 schätzen, eine genaue Zahl lässt sich bis jetzt nicht angeben. Die Namen der bisher bekannten Elemente, mit den als Abkürzung benutzten Zeichen und mit den Zahlen, welche die Gewichte ihrer kleinsten Theile oder Atome angeben, sind in der beistehenden Tabelle in alphabetischer Ordnung zusammengestellt.

Alle übrigen chemischen Stoffe werden als Verbindungen derjenigen Grundstoffe bezeichnet, aus denen sie sich durch synthetische Processe bilden und in die sie durch analytische Processe gespalten werden können. So sind wir z. B. berechtigt, die oben erwähnte weisse Magnesia eine Verbindung von Magnesium und Sauerstoff zu nennen, weil sie sich aus diesen beiden Elementen durch eine synthetische Reaction bildet; mit demselben Rechte nennen wir aber auch das rothe Präcipitat eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, weil es durch eine analytische Reaction in diese beiden Elemente zerfällt.

Es giebt verschiedene Arten synthetischer Processe:

Die Grundstoffe, welche durch keinen analytischen Process zerlegt werden können, unterscheiden sich auch bei synthetischen Reactionen sehr wesentlich von den chemischen Verbindungen. Wirken zwei Grundstoffe auf einander ein, so entsteht eine Verbindung, wie z. B. die Magnesia aus Magnesiummetall und Sauerstoff. Wirkt dagegen ein Grundstoff auf eine Verbindung ein, so kann zwar auch eine einfache Addition eintreten, dies ist aber nur ein seltener Fall. In der Regel tritt eine Substitution ein, welche zur Bildung von zwei verschiedenen Stoffen Veranlassung giebt. Das ist sehr wichtig für die Entscheidung der Frage, ob ein chemischer Stoff als Verbindung oder als Element zu bezeichnen ist. So hat es z. B. sehr lange gedauert, bis man gelernt hat, die Flusssäure in ihre Elemente (Fluor und Wasserstoff) zu zerlegen; die Flusssäure setzte jedem analytischen Processe, den man mit ihr auszuführen bestrebt war, den hartnäckigsten, erst neuerdings durch Moissan überwundenen Widerstand entgegen. Trotzdem ist es keinem Chemiker eingefallen, die Flusssäure als einen Grundstoff zu bezeichnen; denn wenn man Natriummetall auf die Flusssäure einwirken lässt, so entsteht nicht etwa eine Verbindung der Flusssäure mit Natrium, sondern das Natrium ersetzt den Wasserstoff in der Flusssäure, und durch diesen Substitutionsvorgang entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Stoffe, Wasserstoffgas neben Fluornatrium.

Addition, Substitution

Auch wenn zwei Verbindungen auf einander einwirken, kann eine complicirtere Verbindung das ausschliessliche Reactionsproduct sein; in den meisten Fällen tritt aber doppelte Umsetzung ein, welche wieder zur Bildung zweier verschiedener Stoffe führt. So bildet sich aus Chlorsilber und Jodkalium Jodsilber und Chlorkalium,

und doppelter Umsatz.

aus Quecksilberoxyd und Zinkchlorid Quecksilberchlorid und Zinkoxyd, aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Schwefel und Wasser, aus Bleiglätte und Bleiglanz metallisches Blei und Schwefeldioxyd.

Grundstoffe verhalten sich bei chemischen Reactionen ganz anders als Verbindungen.

Das Merkmal der Grundstoffe im Gegensatz zu den Verbindungen besteht also darin, dass ein Element analytischen Processen gar nicht unterworfen werden kann, und dass zwei Elemente, einem synthetischen Processe unterworfen, stets nur zur Bildung eines neuen Stoffes führen, welcher nie ein Element, sondern stets nur eine Verbindung sein kann. Eine scheinbare Ausnahme von dem Satze, dass bei der Verbindung zweier Elemente nur ein neuer Stoff entsteht, wird auf Seite 60 durch das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt werden.

Verbreitung der chemischen Elemente.

Hinsichtlich der Häufigkeit ihres Vorkommens sind die chemischen Elemente von einander ganz ausserordentlich verschieden. Nachstehende Tabelle, die sich im Wesentlichen auf die Berechnungen von F. W. Clarke stützt, giebt ein Bild von der Verbreitung der 18 häufigsten Grundstoffe:

	Feste Erdkruste	Weltmeer	Mittel, einschliesslich der Atmosphäre
Sauerstoff	47,29 Proc.	85,79 Proc.	49,98 Proc.
Silicium	27,21 "	—	25,30 "
Aluminium	7,81 "	—	7,26 "
Eisen	5,46 "	—	5,08 "
Calcium	3,77 "	0,05 "	3,51 "
Magnesium	2,68 "	0,14 "	2,50 "
Natrium	2,36 "	1,14 "	2,28 "
Kalium	2,40 "	0,04 "	2,23 "
Wasserstoff	0,20 "	10,67 "	0,94 "
Titan	0,33 "	—	0,30 "
Kohlenstoff	0,22 "	—	0,21 "
Chlor	0,01 "	2,08 " [1]	0,15 "
Phosphor	0,10 "	—	0,09 "
Mangan	0,08 "	—	0,07 "
Schwefel	0,03 "	0,09 "	0,04 "
Baryum	0,03 "	—	0,03 "
Stickstoff	0,01 "	—	0,02 "
Chrom	0,01 "	—	0,01 "
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

In dieser Tabelle über die chemische Zusammensetzung unserer Erde sind alle diejenigen Mengen, welche weniger als $^1/_{100}$ Proc. der

[1] Einschliesslich 0,008 Proc. Brom.

gesammten Erdmasse betragen, vernachlässigt. Auch im Uebrigen sind die Zahlen, die grossentheils auf Schätzung beruhen, nur als angenäherte und nicht absolut feststehende zu betrachten. Aber auch mit dieser Einschränkung bleibt die Zusammenstellung sehr lehrreich. Sie zeigt, dass ein einziges Element, der Sauerstoff, dem Gewichte nach fast die Hälfte aller dem Menschen zugänglichen Stoffmassen ausmacht, und ein zweites Element, das Silicium, wieder mehr als die Hälfte des noch übrig bleibenden Antheils. Nach ganzen Procenten nehmen dann nur noch die sechs Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium an der Zusammensetzung unserer Erdrinde Theil, während die übrigen genannten Grundstoffe nur Zehntelprocente oder gar nur Hundertstelprocente des Ganzen ausmachen. Im Ganzen finden aber nur 18 Elemente in der Tabelle Platz, während die übrigen 56 Elemente alle zusammengenommen noch nicht $^1/_{100}$ Procent vom Gewicht der Erdkruste ausmachen. Diese so ausserordentlich ungleichmässige Häufigkeit der Elemente macht es verständlich, dass diejenigen Grundstoffe, welche nur ganz sporadisch und in minimalen Mengen auftreten, erst sehr spät entdeckt worden sind und zum Theil noch der genauen Charakterisirung harren.

Stöchiometrie.

Nachdem wir die Erkenntnis gewonnen haben, dass sich unter den chemischen Körpern **Grundstoffe** befinden, welche nach ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften streng von den **Verbindungen** zu unterscheiden sind, erscheinen die auf S. 51 erörterten Gesetzmässigkeiten des chemischen Umsatzes in einem neuen Lichte. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente mit einander vereinigen, gewinnen ein ganz besonderes theoretisches Interesse insofern, als sie uns über die speciellen Eigenschaften der Elemente etwas Bestimmtes aussagen, und ein hervorragendes praktisches Interesse knüpft sich gleichzeitig an die Frage: wie viel von einem bestimmten Grundstoffe muss angewendet werden, um eine gewisse Menge einer Verbindung zu erhalten?

Stöchiometrisches Grundgesetz:

Derjenige Theil unserer Wissenschaft, welcher über die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatze Auskunft giebt, wird als **Stöchiometrie** bezeichnet (vom griechischen στοιχεῖον, *stoicheion*, der Bestandtheil). Der Grundsatz der Stöchiometrie leitet sich direct von den auf S. 53 entwickelten Grundregeln des chemischen Umsatzes ab, stützt sich ebenso wie jene ausschliesslich auf die durch tausendfältige experimentelle Prüfung gewonnenen Erfahrungsthatsachen und lautet:

Alle Körper vereinigen sich in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen.

Das Gewichtsverhältnis der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandtheile ist ein unveränderliches; wenn Körper sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile.

Die Unveränderlichkeit des Gewichtsverhältnisses der Bestandtheile ist eine besonders charakteristische Eigenschaft chemischer Verbindungen.

Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestandtheile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff, zwei Elemente, zu einer chemischen Verbindung, welche wir Chlorwasserstoff nennen. Bestimmen wir das Gewichtsverhältnis, in welchem die beiden Elemente in dieser Verbindung enthalten sind, so finden wir es, wir mögen den Chlorwasserstoff analysiren, so oft wir wollen, stets unveränderlich: stets vereinigen sich zu 36,2 Gewichtstheilen Chlorwasserstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,2 Gewichtstheile Chlor. Im Zinnober, einer Verbindung von Quecksilber und Schwefel, sind die beiden Elemente stets in dem Gewichtsverhältnisse von 4 Gewichtstheilen Schwefel auf 25 Gewichtstheile Quecksilber enthalten u. s. w.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem die Bestandtheile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist aber auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandtheile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Bringen wir daher, wenn wir chemische Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandtheile unter sonst geeigneten Bedingungen genau in dem richtigen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir also z. B. Chlorwasserstoff erzeugen wollen, so müssen wir auf 35,2 Gewichtstheile Chlor 1 Gewichtstheil Wasserstoff nehmen, oder was dasselbe ist, auf 70,4 Gewichtstheile Chlor 2 Gewichtstheile Wasserstoff u. s. f. Was geschieht aber, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich mit einander zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandtheile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen, und das Uebrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 35,2 Gewichtstheilen Chlor zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit den 35,2 Gewichtstheilen Chlor, und 1 Gewichtstheil Wasserstoff bleibt übrig. Nehmen wir auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 38,7 Gewichtstheile Chlor, so bleiben 3,5 Gewichtstheile Chlor unverbunden.

Man hat aber stets festzuhalten, dass die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper mit einander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen sind. Dass man daher, um Chlorwasserstoff zu bilden, nicht nöthig hat, gerade 1 g Wasserstoff und 35,2 g Chlor zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnisse entsprechen. Wenn man 35,2 kg Chlor mit 1 kg Wasserstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 36,2 kg Chlorwasserstoff. Nimmt man 70,4 kg Chlor und 2 kg Wasser-

stoff, so erhält man 72,4 kg Chlorwasserstoff, nimmt man $2^3/_4$ kg Wasserstoff und $97^1/_4$ kg Chlor, so erhält man 100 kg Chlorwasserstoff.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht bloss von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen überhaupt.

Eine weitere Betrachtung der gewichtlichen Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen ergiebt, dass:

Das Gewichtsverhältnis, in welchem sich die Körper vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sich dieselben in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder steht dazu in einem einfachen Verhältnisse.

Die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, entweder diejenigen sind, in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder dazu in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich in dem Verhältnisse von 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 125,9 Gewichtstheilen Jod zu einer Verbindung, die wir Jodwasserstoff nennen; lassen wir auf diesen Körper Chlor einwirken, ein Element, von welchem sich 35,2 Gewichtstheile mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigen, so beobachten wir in der That, dass an die Stelle der 125,9 Gewichtstheile Jod 35,2 Gewichtstheile Chlor treten, welche sich mit dem 1 Gewichtstheile Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigen.

Die Zahlen 125,9 und 35,2 drücken das Gewichtsverhältnis aus, in welchem sich Jod und Chlor mit Wasserstoff vereinigen. 35,2 Gewichtstheile sind aber zugleich die Gewichtsmenge Chlor, welche erforderlich ist, um 125,9 Gewichtstheile Jod aus Verbindungen auszuscheiden. 35,2 Gewichtstheile Chlor und 125,9 Gewichtstheile Jod sind endlich die Gewichtszahlen, in denen sich Jod und Chlor mit einander vereinigen können.

Kennt man sonach das Gewichtsverhältnis, in welchem sich ein Element mit den übrigen verbindet, so kennt man damit auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten können.

Den einfachsten Ausdruck für diese Gewichtsverhältnisse erhält man, wenn man ein Element conventionell = 1 setzt, und die Gewichtsmengen der übrigen Elemente damit vergleicht, welche sich mit diesem einen Gewichtstheile der angenommenen Einheit vereinigen.

Verbindungsgewichte.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man ein Element als Einheit annimmt und vergleicht, welche kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sich mit dieser als Einheit angenommenen Gewichtsmenge vereinigen, nennt man Verbindungsgewichte, und zwar deshalb, weil diese Zahlen das Gewichtsverhältnis anzeigen, in welchem sich die Elemente unter einander verbinden.

Nach dem bisher Mitgetheilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Elemente stets nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder giebt es nicht auch Fälle, wo zwei Elemente sich mit einander in mehreren Gewichtsverhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht

durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandtheile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältnis derselben bedingt wird?

Auch auf diese Frage giebt die Erfahrung genügende Antwort.

Gesetz der multiplen Proportionen.

Zwei Elemente können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher, so findet man stets, dass sie Multipla des kleinsten Gewichtsverhältnisses nach einfachen Zahlen darstellen.

Dieses Gesetz der multiplen Proportionen lässt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff erläutern. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in nicht weniger als fünf Gewichtsverhältnissen zu fünf verschiedenen chemischen Verbindungen. Es verbinden sich:

7 g Stickstoff mit 4 g Sauerstoff zu Stickoxydul,
7 g Stickstoff mit 8 g Sauerstoff zu Stickoxyd,
7 g Stickstoff mit 12 g Sauerstoff zu Salpetrigsäureanhydrid,
7 g Stickstoff mit 16 g Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd,
7 g Stickstoff mit 20 g Sauerstoff zu Salpetersäureanhydrid.

Jede dieser fünf Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff besitzt andere Eigenschaften, weil die Mengen von Sauerstoff, welche mit ein und derselben Menge von Stickstoff vereinigt sind, verschieden sind. Diese Sauerstoffmengen stehen aber, wie man sofort sieht, zu einander in dem einfachen Verhältnisse

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Der Schwefel giebt drei verschiedene Verbindungen mit dem Chlor:

31,8 g Schwefel können 35,2 g Chlor zu Einfach-Chlorschwefel,
31,8 g Schwefel können 70,4 g Chlor zu Zweifach-Chlorschwefel,
31,8 g Schwefel können endlich auch 140,8 g Chlor zu Vierfach-Chlorschwefel binden.

Diese Gewichte von Chlor, welche sich mit derselben Menge von Schwefel zu vereinigen vermögen, stehen zu einander ganz genau in der einfachen Proportion 1 : 2 : 3.

Wie bei diesen Beispielen, so verhält es sich in allen Fällen. So complicirt auch an sich das Gewichtsverhältnis sein mag, in welchem sich zwei Elemente mit einander vereinigen, die einfachsten Proportionen ergeben sich sofort, sobald wir in der Lage sind, mehrere verschiedene Verbindungen zweier Elemente vergleichen zu können.

Dabei ist noch besonders zu betonen, dass das Gesetz der multiplen Proportionen mit absoluter Genauigkeit gilt. Wir haben oben der Kürze halber angegeben, dass auf je 7 g Stickstoff im Stickoxydul 4 g, im Stickoxyd 8 g Sauerstoff enthalten seien. Dies ist nicht absolut genau; nach den neuesten Untersuchungen hat sich ergeben, dass im Stickoxydul auf 7 g Stickstoff nicht 4 g Sauerstoff, sondern nur 3,99 g

Sauerstoff enthalten sind. Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, dass im Stickoxyd auf 7 g Stickstoff nicht 8 g, sondern genau 7,98 g Sauerstoff, im Salpetrigsäureanhydrid statt 12 g nur 11,97 g, im Stickstoffdioxyd statt 16 g nur 15,96 g, im Salpetersäureanhydrid statt 20 g nur 19,95 g Sauerstoff enthalten sind. Diese weniger einfachen Zahlen, für die wir der Kürze wegen in dem oben gegebenen Beispiele einfache ganze Zahlen gesetzt haben, stehen aber unter einander ganz genau in demselben einfachen Verhältnisse, wie die abgerundeten Zahlen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ist auf Grund der Atomlehre aufgefunden worden, und erst auf Grund dieser Lehre sind plötzlich die ungeheuren Schwierigkeiten verschwunden, welche die bis jetzt erörterten chemischen Thatsachen dem Verständnis entgegenstellten. Die Thatsachen haben somit zur Annahme der Atomlehre gezwungen.

Atomistisch-moleculare Theorie.

Constitution der Materie.

Die Frage nach der Constitution der Materie steht in der neuesten Zeit ebenso im Mittelpunkte des allgemein wissenschaftlichen Interesses, wie bereits im classischen Alterthume. Im Wesentlichen kommen nur zwei grundverschiedene Anschauungen über den Bau der Materie in Betracht. Nach der einen, welche im Alterthume von Anaxagoras vertreten wurde, ist die Materie unbegrenzt theilbar und die Theile homogener Stoffe gleichen in jeder Hinsicht dem Ganzen, wie weit man sich auch die Theilung fortgesetzt denken möge.

Anaxagoras und Demokrit.

Diese Theorie des Anaxagoras war aufgestellt worden im Gegensatz zu den Angaben des classischen Naturforschers Demokrit, welcher lehrte, dass alle Körper aus sehr kleinen Theilen von endlicher Grösse bestehen, welche durch verhältnismässig grosse leere Zwischenräume von einander getrennt sind. Er nannte diese kleinen, nicht mehr zerlegbaren Theilchen Atome und lehrte weiter, dass es verschiedene Atome giebt, die bestimmte Gestalt und verschiedene Gewichte besitzen (vgl. S. 45).

Entwickelung der Atomlehre im Alterthume und in der Neuzeit.

Diese Atomlehre des Demokrit ist im Alterthume von Epikur und Lukrez weiter gepflegt und zu Anfang dieses Jahrhunderts von Dalton in seinem „Neuen System der chemischen Philosophie (New system of chemical philosophy)“ für die stöchiometrischen Beziehungen der modernen Chemie verwerthet worden. Seitdem sind Avogadro, Maxwell und van't Hoff die bedeutendsten Vertreter und Förderer der Atomlehre gewesen. Es hat sich als unmöglich herausgestellt, auf Grund der Homöomerie (ὁμοιομερία) des Anaxagoras oder auf Grund irgend einer anderen von der Atomlehre Demokrit's abweichenden Grundanschauung aus die chemischen Thatsachen zu erklären. Schon die Grundgesetze des chemischen Umsatzes, die wir auf Seite 51 bereits ohne jede theoretische Voraussetzung abgeleitet haben, spotten jedes derartigen Versuches und können daher als vollgültige

Die chemischen Thatsachen lassen sich nur auf Grund der Atomlehre erklären.

Beweise für die Richtigkeit der Atomlehre gelten. Nicht minder ist dies bei den auf rein physikalischer Grundlage ruhenden **Gasgesetzen** (S. 38) der Fall; auch die Thatsache, dass es eine beschränkte Anzahl **chemischer Grundstoffe** (S. 54) giebt, die sich bei chemischen Reactionen ganz anders verhalten, als die gewaltig grosse Schaar der chemischen Verbindungen, wird erst durch die Annahme der Atomlehre verständlich.

Die Gasgesetze sind ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Lehre.

Seit Avogadro unterscheidet man:

Molecül.

1) **Molecüle**, kleinste Massentheilchen der Körper, welche einer weiteren Theilbarkeit im **physikalischen Sinne** nicht mehr fähig sind, d. h. welche nicht weiter getheilt werden können, ohne in ungleichartige Theilungsstücke zu zerfallen, und

Atom.

2) **Atome**, kleinste Massentheilchen, welche weder im **physikalischen noch im chemischen Sinne** weiter theilbar sind, d. h. welche auch keine ungleichartigen Theilungsstücke mehr liefern können [1]).

Diese Unterscheidung fusst demnach auf der Annahme einer doppelten Theilbarkeit: einer **physikalischen**, bei welcher die einzelnen Theilungsstücke unter sich gleich und gleichartig sind, und einer **chemischen**, bei welcher die einzelnen Theilungsstücke unter sich ungleich und ungleichartig sind. Der Zinnober z. B. ist, wie wir bereits auf Seite 58 anführten, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Ein **Molecül** Zinnober ist ein an der Grenze der physikalischen Theilbarkeit angelangtes, unmessbar kleines, aber immer noch aus zwei Elementen: Quecksilber und Schwefel, bestehendes Zinnobertheilchen. Da wir aber wissen, dass der Zinnober in seine Elemente: in Schwefel und Quecksilber, zerfallen kann, so folgt daraus ohne Weiteres, dass ein Molecül Zinnober einer weiteren Theilung **im chemischen Sinne** noch fähig sein müsse; er wird in ein kleinstes Quecksilber- und Schwefeltheilchen zerfallen können, welche aber ihrerseits weder im physikalischen, noch im chemischen Sinne weiter theilbar sind, denn die **Elemente**, und zu ihnen gehören Quecksilber und Schwefel, sind für uns unzerlegbare Körper. Ein Molecül Zinnober wird daher in Quecksilber- und Schwefel-**Atome** zerfallen.

Die Molecüle chemischer Verbindungen entstehen durch die Aneinanderlagerung der Atome der Elemente.

Aus dem Gesagten folgt von selbst, dass von Atomen nur bei chemisch unzerlegbaren Körpern: bei den **Elementen** die Rede sein kann, während uns diese Betrachtung darüber, ob bei den Elementen der Begriff Molecül und Atom nothwendiger Weise zusammenfallen, noch im Ungewissen lässt. Sicher aber ist es, dass bei zusammengesetzten Körpern, bei chemischen Verbindungen diese Begriffe aus einander fallen. Chemische Verbindungen entstehen durch die chemische Vereinigung der Elemente. Die Molecüle chemischer Verbindungen

[1]) Avogadro bezeichnete das **Atom** als „*molécule intégrante*“ oder „*molécule élémentaire*“ und nannte unser **Molecül** im Gegensatz dazu „*molécule constituante*“.

müssen daher aus Ansammlungen von Atomen bestehen, sie müssen deren mindestens zwei enthalten.

Die Verbindungsgewichte drücken die relativen Gewichte der Atome aus, oder stehen dazu in einfachen rationalen Verhältnissen.

Nimmt man nun an, dass die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer, die Atome verschiedener Elemente aber verschieden schwer sind, so erklärt sich die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das Ungezwungenste unter der Voraussetzung, dass die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, die relativen Gewichte ihrer Atome darstellen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehen; denn es ist an und für sich klar, dass das Gewichtsverhältnis, in welchem sich Massen von Atomen mit einander vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten der einzelnen Atome stehen müsse. Unter diesen Voraussetzungen ist es fernerhin möglich, dass das Molecül einer chemischen Verbindung durch die Vereinigung zweier oder aber mehrerer Atome entsteht, denn es kann sich ein Atom eines Elementes an ein Atom eines anderen Elementes chemisch anlagern, es können sich aber ebenso gut zwei oder mehrere Atome des einen Elementes mit einem oder mehreren Atomen des anderen Elementes chemisch vereinigen.

Molecüle chemischer Verbindungen können durch die Vereinigung zweier oder mehrerer Atome entstehen. Gesetz der multiplen Proportionen.

Die Thatsachen entsprechen diesen theoretischen Prämissen vollkommen. Sie ergeben, wie wir bereits wissen, dass sich die Elemente nicht selten in mehreren verschiedenen Gewichtsverhältnissen zu dann natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können. Betrachtet man aber diese Gewichtsmengen näher, so findet man, dass sie stets einfache Multipla von einander sind (Gesetz der multiplen Proportionen, vgl. S. 60). Da die Atome einer weiteren Theilung nicht fähig sind, so werden auch ihre Gewichte untheilbare Grössen darstellen, und es werden sich wohl zwei und mehr Atome der Elemente mit einander vereinigen können, nicht aber Bruchtheile von Atomen; die Gewichtsverhältnisse der sich vereinigenden Elemente, wenn ein Element mit einem anderen in verschiedenen Gewichtsmengen zu dann natürlich auch qualitativ verschiedenen Verbindungen sich vereinigen kann, werden daher, auf dieselbe Einheit bezogen, stets einfache Multipla des einfachsten Gewichtsverhältnisses sein, in der That ein Gesetz, welches ohne Ausnahme ist. Ebenso wenig, wie wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt sind, welcher die Bestandtheile in veränderlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebenso wenig dürfen wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandtheile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Atomgewichte, noch eines Vielfachen dieser Atomgewichte ist.

Das Meerwasser z. B. kann natürlich nicht eine chemische Verbindung von Kochsalz und Wasser genannt werden, denn es enthält diese Bestandtheile in wechselnden Gewichtsverhältnissen; aber auch das Messing verdient den Namen einer chemischen Verbindung

von Zink und Kupfer nicht. Freilich wird Messing für feinere Zwecke von recht constanter Zusammensetzung geliefert; in dem Gussmessing für Musikinstrumente pflegt immer auf 20 Proc. Zink 80 Proc. Kupfer enthalten zu sein. Aber diese Zahlen stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Atomgewichten des Kupfers und Zinks, und dieser Umstand berechtigt uns bereits zu dem Schlusse, dass es sich hier nicht um eine chemische Verbindung handelt.

Die Atomgewichte werden in diesem Buche auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Die absoluten Gewichte der Atome sind sehr klein, sie sind von derselben Grössenordnung, wie die Gewichte der Molecüle, von denen wir auf Seite 40 einige angegeben haben. Man pflegt daher die Atomgewichte nicht in Grammen auszudrücken, sondern als Verhältnis-zahlen. So wie man als Einheit für die Volumgewichte flüssiger und starrer Körper das Wasser wählt, so pflegt man auch bei der Angabe der Atomgewichte von einem der beiden im Wasser enthaltenen Gase, dem Wasserstoff oder dem Sauerstoff, als Einheit auszugehen. Eine Einigung darüber, welches dieser beiden Gase zweckmässiger sich als chemisches Normalgewicht eigne, ist leider bis zum heutigen Tage nicht erzielt worden. In dem vorliegenden Buche soll das Gewicht eines Atomes Wasserstoff als Einheit angenommen werden. Das Wasserstoffatom ist nämlich das leichteste aller bekannten chemischen Atome. Ordnet man die auf Seite 54 genannten 74 Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte, so erhält man nebenstehende Tabelle.

Entstehung der Zeichen für die Elemente.

Die Symbole oder Zeichen, welche in der zweiten Rubrik der nebenstehenden Tabelle angegeben sind, haben sich in folgender Weise entwickelt. Seit dem Mittelalter benutzte man für einige Metalle alchemistische Zeichen, die an die bekannten Planetenzeichen anknüpfen. Dalton übernahm diese Zeichen für die Atome dieser Elemente, und bezeichnete die Atome der übrigen Elemente durch Kreise, in welche der lateinische Name des betreffenden Elementes oder eine Abkürzung desselben eingeschrieben wurde, da für die stark angeschwollene Zahl der Grundstoffe einfache geometrische Zeichen nicht mehr ausreichten. Später liess man den das räumlich ausgedehnte Atom andeutenden Kreis ganz fort und benutzte jetzt lediglich die eingeschriebenen Buchstaben zur Bezeichnung des Atoms. Ein solches Symbol bedeutet also für den Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets eine bestimmte Gewichtsmenge desselben, und zwar die als Atomgewicht bezeichnete. So bedeutet O Sauerstoff (Oxygenium), aber zugleich 15,88 Gewichtstheile Sauerstoff; H Wasserstoff (Hydrogenium), und zwar 1 Gewichtstheil; S Schwefel (Sulphur), und zwar 31,8 Gewichtstheile; N Stickstoff (Nitrogenium), und zwar 13,9 Gewichtstheile; Cl Chlor, und zwar 35,2 Gewichtstheile u. s. f.

Bedeutung dieser Zeichen oder Symbole.

Da nun z. B. die Salzsäure auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,2 Gewichtstheile Chlor enthält, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung der Salzsäure aus durch HCl. Die doppelte Menge Salzsäure schreibt man $2HCl$, die dreifache $3HCl$, die sechsfache $6HCl$ u. s. w.

Atomgewichte der Elemente.

Name	Symbol	Atom-gewicht	Name	Symbol	Atom-gewicht
Wasserstoff . . .	H	1,000	Zirkonium	Zr	89,9
Helium	He	4,0	Niob (Kolumbium)	Nb	93,3
Lithium	Li	6,97	Molybdän	Mo	95,26
Beryllium	Be	9,01	Ruthenium	Ru	100,91
Bor	B	10,86	Rhodium	Rh	102,23
Kohlenstoff . . .	C	11,92	Palladium	Pd	105,56
Stickstoff	N	13,94	Silber	Ag	107,11
Sauerstoff	O	15,88	Cadmium	Cd	111,08
Fluor	F	18,89	Indium	In	112,8
Natrium	Na	22,88	Zinn	Sn	118,15
Magnesium . . .	Mg	24,18	Antimon	Sb	119,52
Aluminium . . .	Al	26,91	Jod	J	125,89
Silicium	Si	28,18	Tellur	T	127
Phosphor	P	30,79	Cäsium	Cs	131,89
Schwefel	S	31,82	Baryum	Ba	136,40
Chlor	Cl	35,18	Lanthan	La	137,6
Kalium	K	38,82	Cer	Ce	139,1
Argon	Ar	39,7	Neodym	Ne	139,4
Calcium	Ca	39,78	Praseodym	Pr	142,4
Scandium	Sc	43,7	Samarium	Sa	148,9
Titan	Ti	47,79	Gadolinium . . .	Gd	154,9
Vanadin	V	50,99	Terbium	Tb	158,8
Chrom	Cr	51,74	Erbium	Er	165,0
Mangan	Mn	54,57	Thulium	Tu	169,4
Eisen	Fe	55,60	Ytterbium	Yb	171,7
Nickel	Ni	58,41	Tantal	Ta	181,2
Kobalt	Co	59,07	Wolfram	W	182,7
Kupfer	Cu	63,12	Osmium	Os	189,55
Zink	Zn	64,91	Iridium	Ir	191,66
Gallium	Ga	68,5	Platin	Pt	193,41
Germanium . . .	Ge	71,75	Gold	Au	195,74
Arsen	As	74,52	Quecksilber . . .	Hg	198,5
Selen	Se	78,4	Thallium	Tl	202,60
Brom	Br	79,34	Blei	Pb	205,36
Rubidium	Rb	84,78	Wismuth	Bi	206,54
Strontium	Sr	86,95	Thor	Th	230,87
Yttrium	Y	88,28	Uran	U	237,77

Verbindet sich ein Element mit einem anderen nicht direct im Verhältnis der Atomgewichte, sondern vereinigen sich zwei oder mehrere Atome eines Elementes mit einem oder mehreren Atomen eines anderen Elementes zu dem Molecül einer chemischen Verbindung, so

drückt man die Anzahl der Atome durch kleine Zahlen (sogenannte Bruchzahlen) aus, welche man zur Rechten des betreffenden Symbols, und zwar jetzt meist unter die Zeile setzt. So bedeutet z. B. H_2O eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff oder von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff mit 15,88 Gewichtstheilen Sauerstoff. Die fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff besitzen folgende Zusammensetzung:

Stickoxydul, N_2O, ist eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Stickoxyd, NO, eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit drei Atomen Sauerstoff;

Stickstoffdioxyd, NO_2, eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit zwei Atomen Sauerstoff;

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit fünf Atomen Sauerstoff.

Chemische Formeln

Derartige Ausdrücke für chemische Verbindungen nennt man **chemische Formeln**. Es leuchtet ein, wie grosse Bequemlichkeit eine solche Ausdrucksweise darbietet. Wenn wir z. B. die chemische Formel der Salpetersäure

$$HNO_3$$

kennen, so können wir aus den Atomgewichtstafeln, sowohl aus der alphabetisch geordneten auf Seite 54, als auch aus der nach ansteigenden Atomgewichten geordneten auf Seite 65 mit Leichtigkeit entnehmen, dass die Salpetersäure auf je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 13,94 Gewichtstheile Stickstoff und dreimal 15,88 oder 47,64 Gewichtstheile Sauerstoff enthält, und daraus, am bequemsten mit Hülfe der Logarithmentafel auf Seite 4 bis 7, die procentische Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen. Es ergiebt sich, dass das Moleculargewicht der Salpetersäure 62,58 beträgt und dass diese Verbindung 76,12 Proc. Sauerstoff, 22,28 Proc. Stickstoff und 1,60 Proc. Wasserstoff enthält.

und

Formelgleichungen.

Die chemischen Formeln gestatten uns ferner, chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise in sogenannten Formelgleichungen auszudrücken. So schreiben wir z. B. die Umsetzung zwischen Zinnober und Eisen kurz folgendermaassen:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Aus der chemischen Gleichung lassen sich die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatze leicht berechnen.

Diese Gleichung giebt uns auch die Gewichtsverhältnisse, in denen die Umsetzung erfolgt: aus der Atomgewichtstabelle entnehmen wir, dass das Atomgewicht des Eisens 55,6 und dasjenige des Quecksilbers 198,5 beträgt, und finden die Moleculargewichte der Schwefelverbindungen durch einfache Addition des Atomgewichtes vom Schwefel zu diesen Werthen. Es ergiebt sich 86,43 für Schwefeleisen und 230,3 für Zinnober (Schwefelquecksilber). Wir wissen somit, dass

aus 230,3 kg Zinnober, den man in Arbeit nimmt, 198,5 kg Quecksilber gewonnen werden, und dass man auf je 230,3 kg Zinnober 55,6 kg Eisen nehmen muss, welche man in Form von Schwefeleisen im Gewichte von 87,43 kg im Rückstande vorfindet.

Man bedient sich dazu der vierstelligen Logarithmentafel.

Um diese Verhältnisse in einfachere Form umzurechnen, bedienen wir uns der Logarithmentafel auf Seite 4 bis 7. Wir suchen von den vier genannten Zahlen die Logarithmen auf, bilden deren sämmtliche Differenzen und lesen dann direct in der Tafel der Antilogarithmen ab, dass aus 100 kg Zinnober mit 24,1 kg Eisen 86,2 kg Quecksilber neben 37,9 kg Schwefeleisen erhalten werden, dass man, um 100 kg Quecksilber zu gewinnen, 116,0 kg Zinnober und 28,0 kg Eisen destilliren muss, wobei ein Rückstand von 44,0 kg Schwefeleisen hinterbleibt, dass man ferner mit 100 kg Eisen 414,2 kg Zinnober zu 357,0 kg Quecksilber und 157,2 kg Schwefeleisen umsetzen kann, und dass endlich 100 kg Schwefeleisen im Rückstande bleiben, wenn man 263,4 kg Zinnober mit 63,6 kg Eisen destillirt, wobei 227,0 kg Quecksilber destilliren.

Solche Berechnungen bilden die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit und jeder productiven Fabrikthätigkeit.

Die Kenntniss derartiger chemischer Proportionen bildet nicht nur die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit, sondern ist natürlich auch von höchster praktischer Bedeutung für den chemischen Fabrikbetrieb. Die Stöchiometrie gestattet uns, bei der Darstellung chemischer Präparate das passendste Gewichtsverhältnis, sowie die Ausbeute, d. h. die Menge des Präparates, die durch den chemischen Vorgang erhalten wird, im Voraus zu berechnen. Nehmen wir bei der Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober weniger Eisen, als den oben angegebenen Zahlen entspricht, so wird nicht aller Zinnober zersetzt und dem entsprechend zu wenig Quecksilber erhalten. Nehmen wir dagegen mehr Eisen, als oben angegeben, so bleibt der Ueberschuss dieses Metalles unangegriffen und kann uns nur lästig fallen, wenn wir das als Nebenproduct entstandene Schwefeleisen gewinnen wollen.

Dieses Beispiel mag genügen, um zu zeigen, dass die Lehre von den chemischen Proportionen, die in der Atomlehre, den Atomgewichtstafeln, sowie in den chemischen Formeln und Formelgleichungen ihren sachgemässen Ausdruck findet, nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von höchster Wichtigkeit ist, sondern auch eine der Hauptgrundlagen der angewandten Chemie bildet und für alle ihre praktischen Zweige das unentbehrlichste Hülfsmittel geworden ist.

Die eindeutige Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ist erst in den letzten Jahrzehnten gelungen.

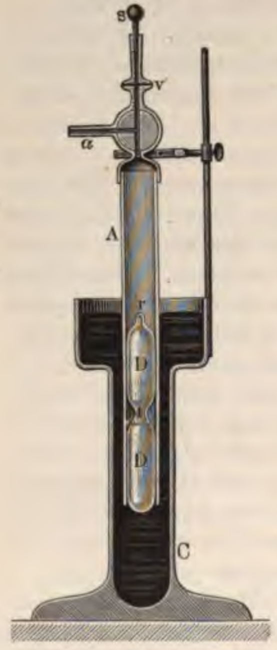
Leuchtet somit ohne Weiteres ein, dass die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente als eine überaus wichtige Aufgabe der Chemie erscheinen musste, so darf doch hier gleich betont werden, dass diese Aufgabe lange Zeit als eine so überaus schwierige angesehen worden ist, dass man an der Möglichkeit ihrer eindeutigen Lösung verzweifelte. Man sprach damals nur von Verbindungsgewichten, Mischungsgewichten und Aequivalentgewichten, indem man es für vermessen hielt, sich mit dem Problem zu beschäftigen, wie schwer in Wirklich-

keit die Atome der Elemente sein möchten. In den letzten Jahrzehnten ist aber unter sorgfältiger Berücksichtigung der mittlerweile auf physikalischem Gebiete gewonnenen Erfahrungen diese Aufgabe endgültig gelöst. Woher die volle Sicherheit stammt, mit der wir jetzt dieses einst so räthselhafte Problem behandeln, werden wir einsehen, wenn wir die Eigenschaften der Elemente erst genügend kennen, um sie im Zusammenhange unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten zu können.

Man ermittelt zuerst die Moleculargewichte, und daraus die Atomgewichte.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, die Atomgewichte zu bestimmen, so muss man in erster Linie die **Moleculargewichte** der Elemente oder ihrer einfachsten Verbindungen kennen. Dies stösst freilich bei ganz unlöslichen und sehr schwer schmelzbaren Stoffen, wie z. B. beim Kohlenstoff, auf Schwierigkeiten, aber für alle anderen Fälle lässt sich eine oder die andere derjenigen Methoden zur Moleculargewichtsbestimmung anwenden, welche wir im Princip bereits kennen gelernt haben (S. 39 bis 45). Einige Ausführungsformen dieser Methoden, welche sich praktisch besonders bewährt haben und daher besonders häufig angewendet werden, sollen hier noch näher beschrieben werden.

Fig. 2.



Bunsen's Apparat zur Bestimmung des Moleculargewichtes von Gasen.

Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichtes.

Methode zur Bestimmung des Moleculargewichts durch Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die **Methode von Bunsen** beruht auf dem Seite 39 bereits erörterten Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen. In einen Quecksilberbehälter C taucht das Glasrohr A, in welchem sich der Schwimmer DD mit der Spitze r und der Marke t befindet; oben an das Glasrohr ist ein eiserner Dreiweghahn angekittet. Bei v ist ein mit einer sehr feinen Oeffnung versehenes dünnes Platinblech befestigt; der Stöpsel s dient nur zum Schutze der feinen Oeffnung gegen Staub und wird beim Gebrauch des Apparates abgenommen, durch den Rohrstutzen a füllt man das Glasrohr A mit dem zu untersuchenden Gase, schliesst dann den Hahn und drückt den Cylinder A möglichst tief in das Quecksilber hinein. Nun dreht man den Hahn so, dass das Gas durch die feine Oeffnung des Platinbleches bei v ausströmen muss; das Quecksilber dringt jetzt in das Rohr A hinein und hebt den Schwimmer DD. Man bestimmt jetzt die Zeit, welche vergeht von dem Momente an, wo die Spitze r aus dem Quecksilber auftaucht, bis

zu dem Augenblicke, in dem die Marke t sichtbar wird. Diese Zeitbestimmung wird am bequemsten mit Hülfe eines Chronoskops ausgeführt, d. h. mit einer Uhr, welche durch einen Fingerdruck in Bewegung gesetzt und durch einen zweiten Druck wieder arretirt werden kann. Die Bestimmung wird wiederholt, nachdem man an Stelle des zu prüfenden Gases trockene Luft in das Rohr A eingefüllt hat.

Gebraucht das zu untersuchende Gas zur Ausströmung t_1 Secunden, die Luft aber t_2 Secunden, so ist das gesuchte Moleculargewicht

$$M = 28{,}75 \frac{t_1^2}{t_2^2}.$$

Moleculargewicht permanenter Gase und fester Metalle aus der specifischen Wärme.

Während die eben beschriebene Methode nur zur Moleculargewichtsbestimmung von Gasen verwendbar ist, gestattet das Princip von Dulong und Petit eine allgemeinere Verwendung: es giebt zwar nur bei chemischen Grundstoffen, nicht bei Verbindungen richtige Werthe, aber es ist gleichgültig, ob die betreffenden Elemente zweiatomige permanente Gase oder einatomige Gase, oder einatomige feste oder flüssige Metalle sind (vergl. die Zahlenwerthe auf S. 43 und 44). Nur für gasförmige oder dampfförmige Elemente, deren Molecüle aus mehreren locker gebundenen Atomen bestehen und beim Erhitzen Neigung zum Zerfall zeigen, ist die Methode nicht anwendbar, und ebenso bei einigen festen nicht metallischen Elementen, deren specifische Wärme in sehr hohem Grade mit der Temperatur veränderlich ist. Unter Vernachlässigung der bei den Gasen zu erhaltenden Werthe wird diese Methode vielfach als ein directes Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes betrachtet, was insoweit berechtigt ist, als die Molecüle der Metalle nur aus je einem Atom bestehen und gerade dieser ihrer Einfachheit wegen gegenüber der Wärmebewegung jenes einfache Verhalten zeigen, welches in dem Gesetze von Dulong und Petit seinen Ausdruck findet. Eine Moleculargewichtsbestimmung bei einem Metall ist daher gleichzeitig eine Atomgewichtsbestimmung.

Das Eiscalorimeter von Bunsen dient zur Ermittelung des Moleculargewichts oder des Atomgewichts der Metalle.

Zur Ausführung solcher Bestimmungen dient das Bunsen'sche Eiscalorimeter. In dem Raume W, der mit reinem Wasser gefüllt und durch die Quecksilbersäule Q von der Aussenluft abgeschlossen ist, erzeugt man eine Eismasse E, welche zunächst nicht zum Schmelzen kommt, weil das ganze Instrument in reinen Schnee oder reines Eiswasser eingebettet ist. Indem man nun das zu untersuchende Metall vom Gewicht s auf t Grad erhitzt und durch Lüften des Stopfens K in den Raum J einwirft, gelangt eine gewisse Menge des Eises E zum Schmelzen, und durch die damit verbundene Contraction wird eine entsprechende Menge Quecksilber angesogen, deren Gewicht G man bestimmt. Dann ist das gesuchte Moleculargewicht oder Atomgewicht

$$A = 0{,}0988 \frac{s \cdot t}{G}.$$

Eine sehr grosse Genauigkeit kann man von dieser Methode nicht verlangen; ihre grosse Bedeutung beruht vielmehr in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bei allen Metallen. Diese allgemeine Anwendbarkeit ergiebt sich aus folgender Thatsache. Auf Seite 42 haben wir bereits die Moleculargewichte von 11 Metallen: Natrium, Kupfer, Palladium, Silber, Platin, Gold, Thallium, Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber angegeben, welche nach ganz anderen Methoden, nämlich theils aus dem osmotischen Drucke, theils aus dem Dampfdrucke berechnet worden sind. Da nun die mit dem Calorimeter erhaltenen Zahlen für

Fig. 3.

Eiscalorimeter von Bunsen.

Fig. 4.



Apparat zur Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer.

alle diese Metalle mit den auf Seite 42 angegebenen Werthen übereinstimmen, so sind wir berechtigt, die Bunsen'sche Methode auch für andere Metalle als zuverlässig zu betrachten (vergl. S. 39 bis 40).

Bei allen im Gas- oder Dampfzustande bekannten Körpern, gleichgültig, ob sie Elemente oder Verbindungen sind, lässt sich das Moleculargewicht nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer bestimmen. Man benutzt dazu den vorstehend abgebildeten Apparat aus Glas, oder, wenn zur Vergasung eine sehr hohe Temperatur nothwendig ist, ebensolche Apparate aus Porcellan oder Platin. Die Glasbirne A setzt sich in ein längeres Rohr b fort, dessen seitliches Ansatzrohr a in den mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder m mündet. Glasbirne und Rohr werden von dem Heizmantel C umschlossen; in diesem wird eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht, deren Siedepunkt höher liegt, als derjenige der zu untersuchenden Substanz. Hat die Luftsäule in dem Apparate die Temperatur der Heizflüssigkeit erreicht, was daran zu erkennen ist, dass durch a keine Blasen mehr aufsteigen, so stülpt man den mit Wasser gefüllten Cylinder m über a und zieht das Stäbchen g zurück, auf welches die in einem dünnen Glaskügelchen e abgewogene Substanz vorher durch einen Trichter d niedergelassen war. Die Substanz fällt in die heisse Birne A, verdampft dort in wenigen Minuten und füllt einen Theil der Glasbirne an. Eine dem Volumen dieses Dampfes entsprechende Luftmenge sammelt sich in dem Cylinder m, den man nach beendigtem Versuche so tief in ein Becherglas mit Wasser einsenkt, dass das Wasser innen und aussen gleich hoch steht.

Das Luftverdrängungsverfahren zur Ermittelung des Moleculargewichts vergasbarer Stoffe.

Beträgt das hier abgelesene Luftvolumen v Cubikcentimeter bei einem Barometerstande von b Millimeter und der Temperatur t Grad, so ist das gesuchte Moleculargewicht

$$M = 61\,900 \, \frac{s \cdot T}{v \cdot b},$$

worin s das Gewicht der Substanz in Grammen und T die absolute Temperatur bedeutet ($T = t + 273$; vergl. S. 38).

Hat man einfach die gewöhnliche feuchte, atmosphärische Luft zur Füllung der Glasbirne verwendet, so ist es nicht zulässig, die Tension des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstande abzuziehen, wie dies die Physiker zu thun pflegen. Füllt man dagegen, wie dies bei der Dampfdichtebestimmung leicht verbrennlicher Körper nothwendig ist, die Birne vor Beginn des Versuches mit trockenem Wasserstoff oder einem anderen indifferenten Gase, so ist man zu dieser Correctur berechtigt. Denn das über Wasser aufgefangene, feucht gemessene Gas nimmt einen etwas grösseren Raum ein, als das trockene. Die Tension des Wasserdampfes e für Temperaturen von 0° bis 25° ergiebt sich aus umstehender Tabelle.

Ist eine Correctur für den Dampfdruck des Wassers nothwendig?

Tension (Dampfdruck) *e* des Wassers bei der Temperatur *t*.
(In Millimetern Quecksilber.)

t	*e*	*g*	*t*	*e*	*g*
0°	4,6 mm	4,8 g	13°	11,2 mm	11,2 g
1°	4,9 „	5,2 „	14°	11,9 „	11,9 „
2°	5,3 „	5,6 „	15°	12,7 „	12,6 „
3°	5,7 „	5,9 „	16°	13,5 „	13,5 „
4°	6,1 „	6,3 „	17°	14,4 „	14,3 „
5°	6,5 „	6,7 „	18°	15,4 „	15,2 „
6°	7,0 „	7,2 „	19°	16,4 „	16,1 „
7°	7,5 „	7,7 „	20°	17,4 „	17,0 „
8°	8,0 „	8,3 „	21°	18,5 „	18,1 „
9°	8,6 „	8,8 „	22°	19,7 „	18,1 „
10°	9,2 „	9,3 „	23°	20,9 „	20,4 „
11°	9,8 „	10,0 „	24°	22,2 „	21,5 „
12°	10,5 „	10,6 „	25°	23,6 „	22,7 „

Die in dieser Tabelle in der dritten Rubrik beigefügten Werthe *g* geben die Mengen von Wasser an, welche ein Cubikmeter bei *t* Grad mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält.

Moleculargewichtsbestimmung in Lösung.

Bei Substanzen, welche sich nicht unverändert in Dampfform überführen lassen, bestimmt man das Moleculargewicht in **Lösung** (vergl. S. 42) und bedient sich dazu zweckmässig der von **Beckmann** construirten Apparate.

Berechnung des Moleculargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung.

Der Apparat zur Bestimmung des Moleculargewichtes durch **Gefrierpunktserniedrigung** besteht aus einem starkwandigen Rohre *A* mit dem seitlichen Ansatze *A'*, welches in ein weiteres, kürzeres Rohr *B* mittelst Kork eingelassen ist; beide Rohre sind an dem Metalldeckel *b* eines starkwandigen Glasgefässes *G* befestigt, welches dazu dient, die Temperatur in der Umgebung des Apparates constant zu erhalten. Zu diesem Zwecke füllt man Wasser oder eine beliebige andere Flüssigkeit in das Gefäss *G* und mischt mit dem Rührer *R*. Auch das innere Rohr *A* besitzt einen leicht beweglichen Rührer *r* und ist ausserdem mit einem in Hundertstel Grade getheilten Thermometer versehen. Die Theilung muss genau sein, während es nicht darauf ankommt, ob das Thermometer *D* **absolut** richtige Temperaturen angiebt; es darf mit einem constanten Fehler behaftet sein.

Indem man in das Rohr *A* zuerst eine abgewogene Menge *L* des Lösungsmittels bringt, dessen Schmelzpunkt bestimmt, dann eine abgewogene Substanzmenge *s* hinzubringt und wiederum den Schmelzpunkt ermittelt, findet man als Differenz der beiden Thermometerablesungen eine Aenderung des Schmelzpunktes Δ. Das Moleculargewicht *M* der Substanz ergiebt sich dann aus der Gleichung

$$M = \frac{ks}{\Delta L},$$

worin k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Constante bedeutet, welche folgende Werthe annimmt:

Constanten der Schmelzpunktserniedrigung.

	k		k
Für Wasser	1890	Für Benzol	4900
Für Eisessig	3880	Für Phenol	7500.

Fig. 5.

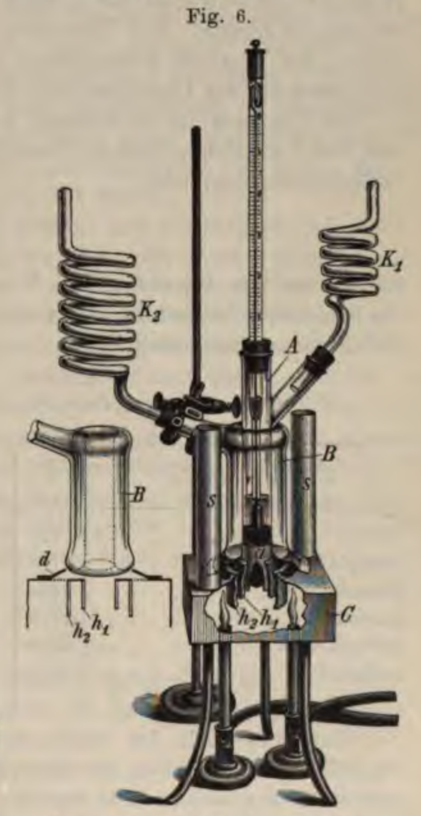


Apparat für Moleculargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung.

Berechnung des Moleculargewichts aus der Siedepunktserhöhung.

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes durch **Siedepunktserhöhung** bedient man sich eines anderen Apparates (s. Fig. 6). Das Siedegefäss A mit Thermometer und einer Füllung von Granaten steht

Fig. 6.



Apparat zur Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

in dem Dampfmantel B (s. die kleine Figur), in welchem von dem anzuwendenden Lösungsmittel etwa 20 ccm in beständigem Sieden erhalten werden. Der Kasten C mit den Theilen a, h_1 und h_2 zum Schutze

des Siedegefässes gegen die directe Einwirkung der Flamme ist aus Asbest mit Hülfe von Wasserglas gefertigt. SS sind Schornsteine aus Asbest zum Abziehen der Flamme; K_1 und K_2 sind Kühlschlangen, die auch wohl durch kleine Liebig'sche Wasserkühler ersetzt werden.

In das Rohr A bringt man eine bestimmte Menge L des Lösungsmittels, giebt nach dem Ablesen des Thermometerstandes eine abgewogene Menge s der zu untersuchenden Substanz hinzu und bestimmt so als Differenz beider Thermometerstände die Siedepunktserhöhung. Da während des Siedens stets ein Theil des Lösungsmittels in Dampfform vorhanden ist, eine weitere kleine Menge ausserdem in flüssiger Form in dem Kühler herunterrieselt, so ist die thatsächliche Concentration der Lösung eine grössere, als sich nach den Wägungen ergiebt. Zur Correction mag man bei wässrigen Lösungen 0,35 g, bei anderen Flüssigkeiten als Durchschnittswerth 0,2 g von dem Gewichte des Lösungsmittels abziehen.

Im Uebrigen ist die Formel, nach welcher das Moleculargewicht aus den Versuchsergebnissen berechnet wird, die gleiche wie bei der Schmelzpunktsmethode:

$$M = \frac{ks}{\Delta L};$$

nur nimmt hier k ganz andere Werthe an. Diese Werthe von k für die Siedemethode sind für 12 verschiedene Flüssigkeiten in folgender Tabelle zusammengestellt.

Constanten der Siedepunktserhöhung.

Constanten der Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel	k	Lösungsmittel	k
Wasser	520	Aethylenbromid	6320
Aethylalkohol	1150	Benzol	2670
Eisessig	2530	Phenol	3040
Aceton	1670	Anilin	3220
Aethylacetat	2610	Chloroform	3660
Aethyläther	2110	Schwefelkohlenstoff	2370

Hat man nach der einen oder anderen der in diesem Capitel beschriebenen Methoden das Moleculargewicht eines Grundstoffes ermittelt, so handelt es sich weiter darum, festzustellen, aus wie viel Atomen das Molecül dieses Stoffes besteht. Dies gelingt bei allen im Gaszustande bekannten Elementen leicht durch die Beobachtung der Volumverhältnisse beim chemischen Umsatz.

Räumliche Gesetzmässigkeiten bei der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente.

Gasförmige Körper verbinden sich nur in einfachen Raumverhältnissen.

Wenn sich gasförmige Körper mit einander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten einfachen Raum- oder Volumverhältnissen, welche sich nach dem Avogadro'schen Gesetze (S. 40) leicht im Voraus berechnen lassen. Die Thatsache, dass sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viel Molecüle befinden, haben wir ja bereits als eine nothwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase erkannt.

Einatomige Gase können bei chemischen Reactionen niemals an Volumen zunehmen.

Dieses Gesetz führt nun zu höchst überraschenden Folgerungen, wenn wir es auf die Umsetzung eines ganz einfachen, also aus einatomigen Molecülen bestehenden Elementargases anwenden. Da die Molecüle eines solchen Gases nicht mehr zerlegbar sind, so kann auch durch die Verbindung des Gases mit irgend einem anderen Elemente die Anzahl der vorhandenen Molecüle, und damit auch der Raum, den diese einnehmen, in keiner Weise vermehrt werden.

Bei den einatomigen Edelgasen Helium und Argon lässt sich dies nicht zeigen, weil sie keine Neigung besitzen, mit anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Dagegen eignen sich die sehr reactionsfähigen Dämpfe der Metalle dazu. Mit allen im Gaszustande bekannten Metallen lässt sich also dieses überraschende Experiment ausführen.

Dies lässt sich bei den Metalldämpfen experimentell nachweisen.

Werfen wir z. B. in ein mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäss, etwa in eine erhitzte Victor Meyer'sche Birne (*A* in der Fig. 4 auf S. 70), festes Jod hinein, so verdampft das Jod sofort, aber eine Vermehrung des Dampfvolumens tritt merkwürdigerweise dadurch nicht ein. Die Ursache liegt darin, dass das Jod in dem Maasse, als es verdampft, sich sofort mit dem Quecksilber zu dampfförmigem Quecksilberjodür HgJ oder Quecksilberjodid HgJ_2 verbindet. Da nach den Gleichungen

$$Hg + J = HgJ$$
$$Hg + 2J = HgJ_2$$

aus jedem Quecksilbermolecül ein Molecül Quecksilberjodür oder ein Molecül Quecksilberjodid wird, so bleibt die Anzahl der Molecüle und damit auch das Volumen völlig ungeändert.

Leiten wir in das mit Quecksilberdampf gefüllte Gefäss Chlorgas ein, so ist die Erscheinung wo möglich noch überraschender. In ein Litergefäss voll Quecksilberdampf können wir einen halben, ja sogar einen ganzen Liter Chlorgas einleiten, ohne dass das Volumen irgendwie zunimmt. Die Reaction verläuft auch hier in zwei Phasen; nach Zugabe von einem halben Liter Chlorgas ist alles Quecksilber in Quecksilberchlorür $HgCl$ verwandelt nach der Gleichung

$$2Hg + Cl_2 = 2HgCl;$$

bei weiterem Zuleiten von Chlorgas entsteht Quecksilberchlorid $HgCl_2$:

$$2\,HgCl + Cl_2 = 2\,HgCl_2.$$

Auch bei diesen Reactionen bleibt die Anzahl der Molecüle unverändert, da aus einem Quecksilbermolecül Hg nur ein Molecül Quecksilberchlorür HgCl oder ein Molecül Quecksilberchlorid $HgCl_2$ entstehen kann, also auch aus einem Liter Quecksilberdampf nur ein Liter Quecksilberchlorürdampf oder ein Liter Quecksilberchloriddampf.

Erst wenn auf jedes Molecül Quecksilber ein Molecül Chlor, also auf jeden Cubikcentimeter Quecksilberdampf ein Cubikcentimeter Chlorgas zugetreten ist, verschwindet das ferner zugeleitete Gas nicht mehr, sondern trägt in normaler Weise zur Vermehrung des Dampfvolumens bei.

Analog dem Jod und dem Chlor verhält sich auch gegen den Quecksilberdampf z. B. das Brom und der Schwefel. Andere Elemente verbinden sich nicht so direct mit dem Quecksilber durch einfaches Zusammenbringen in der Wärme; stellt man aber auf Umwegen ihre Quecksilberverbindungen her, so ergiebt sich das nämliche Resultat: es existirt keine einzige Quecksilberverbindung, die im Gaszustande einen grösseren Raum einnimmt, als das in ihr enthaltene Quecksilber. Ebenso verhält es sich mit den übrigen im Gaszustande bekannten Metallen, und wir können ganz allgemein den Satz aufstellen:

Die Metalle beanspruchen im Gaszustande ebenso viel Raum, wie ihre Verbindungen.

Im Dampfzustande nimmt keine Metallverbindung einen grösseren Raum ein, als das in ihr enthaltene Metall. Alle einfachen Metallverbindungen nehmen in Gasform bei genügend hoher Temperatur genau den gleichen Raum ein, wie das darin enthaltene Metall.

Erst in dieser Allgemeinheit liegt das Ueberzeugende der besprochenen Thatsachen, die zu dem Schlusse führen, dass die Molecüle der Metalle nur aus einem Atome bestehen und dass demgemäss die Moleculargewichte der Metalle gleichzeitig ihre Atomgewichte sind.

Bei einigen sehr bekannten, nicht metallischen Elementargasen, dem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, lässt sich dagegen mit Leichtigkeit eine Spaltung des Molecüles in zwei Atome durch chemischen Umsatz erzielen.

Die nichtmetallischen Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor beanspruchen dagegen nur halb so viel Raum, als ihre einfachsten gasförmigen Verbindungen.

Auf Seite 75 haben wir unter Anderem ein Experiment beschrieben, bei welchem aus einem halben Liter Chlorgas durch Einwirkung von Quecksilberdampf ein ganzer Liter Quecksilberchlorürdampf entsteht. Dieses einzige Experiment beweist schon mit voller Schärfe, dass das Molecül des Chlorgases spaltbar ist: aus einem Volumen Chlorgas entstehen zwei Volumina Quecksilberchlorürdampf, also auch aus jedem Molecül Chlor zwei Molecüle Quecksilberchlorür nach der Gleichung

$$2\,Hg + Cl_2 = 2\,HgCl.$$

Ebenso verhält sich das Chlorgas vielen anderen Elementen gegeniber. Lässt man z. B. im Licht oder in der Wärme auf Chlorgas Vasserstoffgas einwirken, so entstehen wiederum aus jedem Liter hlorgas zwei Liter Salzsäuregas, also aus jedem Molecül Chlorgas wei Molecüle Salzsäuregas. Messen wir aber die Menge von Wasserstoffgas, welche nothwendig ist, um einen Liter Chlorwasserstoffgas u erzeugen, so ergiebt sich, dass auch von diesem Gase nicht ein anzer, sondern nur ein halber Liter verbraucht wird. Dieser infache Versuch beweist also nicht nur die zusammengesetzte Natur les Chlormolecüls, sondern gleichzeitig auch die zusammengesetzte Vatur des Wasserstoffmolecüls.

Dies liegt daran, dass ihre Molecüle zusammengesetzter Natur sind

Auf Grund dieser Beobachtungen werden wir also die Umsetzung wischen Wasserstoff und Chlor nicht in die einfache Form

$$H + Cl = HCl$$

leiden dürfen, wie man dies früher wohl oft gethan hat. Der genaue Ausdruck der Thatsachen wird vielmehr durch die Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

egeben. Eine strenge Beobachtung der bei solchen Formelbildern ich darbietenden, dem Anfänger auf den ersten Blick vielleicht nebenächlich und unbedeutend erscheinenden Unterschiede ist nicht nur om theoretischen Standpunkte aus geboten. Die richtige Formulirung ler beim chemischen Umsatze gasförmiger Körper stattfindenden Reacionen hat vielmehr gleichzeitig eine eminent praktische Bedeutung, weil die chemischen Gleichungen uns nicht allein angeben, welche Gewichtsmengen, sondern auch welche Raummengen der Gase mit einander in Reaction treten. Wir wollen dies an einigen Beispielen rläutern, indem wir der oben gegebenen Bildungsgleichung des Salzsäuregases (Chlorwasserstoffgases) noch zwei andere Gleichungen beifügen.

Die chemischen Formeln sind der einfachste Ausdruck nicht nur für die gewichtlichen, sondern auch für die räumlichen Gesetzmässigkeiten bei chemischen Umsetzungen.

Der Wasserstoff giebt Verbindungen nicht nur mit Chlor, sondern uch z. B. mit Sauerstoff und mit Stickstoff. Das Wasser H_2O entsteht direct aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; das Ammoniakgas NH_3 lässt sich auf Umwegen aus seinen Grundstoffen Vasserstoff und Stickstoff erhalten. Bei allen drei Verbindungen, dem alzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniakgas, können wir eine Zerlegung in ihre Elemente durch elektrische Energie erzielen. Die Gleichungen, welche diese drei Umsetzungen schildern, lauten:

$$\begin{aligned} 2\,HCl &= H_2 + Cl_2, \\ 2\,H_2O &= 2\,H_2 + O_2, \\ 2\,H_3N &= 3\,H_2 + N_2; \end{aligned}$$

lenn aus zwei Litern Salzsäuregas entsteht nur ein Liter Wasserstoffas und ein Liter Chlorgas, aus zwei Litern Wasserdampf dagegen ntstehen zwei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Sauerstoff-

gas, endlich aber aus zwei Litern Ammoniakgas **drei** Liter Wasserstoffgas neben **einem** Liter Stickgas.

Diese Versuche beweisen zugleich, dass die Molecüle **aller** vier besprochenen Elementargase nicht ganz einfacher Natur sind, sondern sich in je zwei Atome spalten lassen. In voller Uebereinstimmung damit steht die auf Seite 44 bereits erläuterte physikalische Unregelmässigkeit, welche gerade diese vier Gase, und mit ihnen das dem Chlor so ähnliche Brom gegenüber den sich ganz normal verhaltenden Elementen Helium, Argon und Quecksilber zeigen.

Solche Elemente, welche im Gas- oder Dampfzustande aus mehratomigen Molecülen bestehen, zeigen auch im festen oder flüssigen Zustande wesentlich andere Eigenschaften, als die Metalle: sie werden als **Nichtmetalle** oder **Metalloide** zweckmässig gesondert abgehandelt, da sie einen wesentlich anderen Charakter tragen. Die Metalloide leiten den elektrischen Strom schlecht oder gar nicht, während die Metalle gute Leiter für Wärme und Elektricität sind. Die Metalloide sind im Allgemeinen viel weniger reactionsfähig, als die Metalle: so muss z. B. die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Sauerstoff durch hohe Temperatur, die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chlor wenigstens durch das Licht unterstützt werden, um überhaupt in Gang zu kommen. Sind solche Reactionen zwischen Metalloiden aber einmal eingeleitet, so verlaufen sie häufig mit grosser Heftigkeit. Also die Neigung, Verbindungen einzugehen, scheint im Allgemeinen bei den Metalloiden nicht geringer zu sein, als bei den Metallen. Nur ist bei den Metalloiden zunächst ein **Widerstand** zu überwinden, der bei den Metallen nicht vorhanden ist: es muss erst die Bindung der gleichen Atome mit einander gelöst werden, ehe durch Bindung verschiedenartiger Atome eine chemische Verbindung entstehen kann.

Auf dieselbe Ursache ist ein weiterer Umstand zurückzuführen, durch den sich die Metalloide von den Metallen unterscheiden: der [illegible], dass die Metalloide in dem Augenblicke, wo sie durch [illegible] Reaction aus ihren Verbindungen abgeschieden werden, [illegible] sind, als im Gaszustande. Diese Thatsache ist [illegible] man hat diesen atomaren [illegible] Zustand, in welchem sich die Metalloide nur im [illegible] bezeichnet. Die [illegible] Verbindungen von Atomen [illegible] Erklärung für [illegible] in sich. Körper, [illegible] gleichartiger [illegible] von πολύς, *polys*, [illegible] berechtigt, die [illegible] zu bezeichnen.

[illegible] Stickstoff, Schwefel in [illegible] im Allgemeinen nur geringe

Reactionsfähigkeit zeigen, während sie *in statu nascendi* so sehr viel leichter Verbindungen eingehen, findet ihre vollkommene Erklärung, wenn wir annehmen, diese Stoffe enthielten ihre Atome zu Molecülen verbunden, *in statu nascendi* dagegen seien diese Atome **isolirt**. In ersterem Falle ist, bevor ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Molecüle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hindernis zu besiegen. Der Wasserstoff z. B. lässt sich übrigens in dem metallischen Zustande des *status nascendi* festhalten, wenn man ihn mit einem geeigneten Metalle, z. B. mit Palladium, legirt.

Weitere Eigenschaften der Metalloide, die sie von den Metallen unterscheiden.

Andere Metalloide nähern sich dem metallischen Zustande erst bei hoher Temperatur, indem offenbar die Bindung ihrer Atome durch die Wärmebewegung gelockert wird. Beim Chlor, Brom und Jod zeigt sich dies deutlich an der Dampfdichte (vergl. S. 45); bei den schwer flüchtigen Metalloiden darin, dass sie dem Gesetze von **Dulong** und **Petit** (S. 43 und 69) zu folgen beginnen, dem sie bei niederen Temperaturen keineswegs gehorchen; ferner darin, dass sie in der Hitze ein besseres Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität zeigen. Allgemein besteht daher der wichtige Unterschied, dass bei den Metallen die durch erhöhte Temperatur vermehrte Eigenbewegung der Molecüle nur störend auf den Vorgang der Elektricitätsleitung einwirkt, so dass warme Metalle schlechtere Leiter sind als kalte; während bei den Metalloiden sich dieses Verhältnis aus den erörterten Gründen geradezu umdreht.

Doch kehren wir nunmehr zu unseren einfachen volumetrischen Gasversuchen zurück, aus denen wir noch nicht alle wichtigen Folgerungen abgeleitet haben, welche sich daraus ziehen lassen. Den oben besprochenen drei Verbindungen: dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniak wollen wir für unsere weiteren Betrachtungen noch das **Methan** zugesellen, ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Gas, welches nach der Formel CH_4 zusammengesetzt ist, sich in den Kohlengruben und in den Sümpfen entwickelt und daher in der Praxis meist als Sumpfgas oder Grubengas bezeichnet wird. Wir haben dann folgende Reihe von Wasserstoffverbindungen:

$$ClH,\quad OH_2,\quad NH_3,\quad CH_4.$$

Typische Verbindungen.

Man thut gut, sich diese vier Verbindungen ihrem Charakter nach genau einzuprägen, denn sie sind vorbildlich für die Zusammensetzung und die Eigenschaften sehr vieler anderer Verbindungen. Man bezeichnet die genannten vier Stoffe daher auch als **typische Verbindungen**. Diese Stoffe unterscheiden sich wesentlich von einander durch die in gleichen Räumen enthaltenen ganz verschiedenen Wasserstoffmengen, die sich zu einander verhalten wie 1 : 2 : 3 : 4. Wenn es uns möglich wäre, den Wasserstoff so aus diesen vier Verbindungen

abzuscheiden, dass er ein aus einatomigen Molecülen bestehendes Gas darstellte, so würde ein Liter Salzsäuregas einen Liter, ein Liter Wasserdampf zwei Liter, ein Liter Ammoniakgas drei Liter und ein Liter Grubengas vier Liter Wasserstoff liefern. Dass die Wasserstoffvolumina in Wirklichkeit nur halb so gross gefunden werden, hat seinen Grund lediglich in der Eigenthümlichkeit des Wasserstoffs, sich beim Freiwerden sofort zu zweiatomigen Molecülen zu polymerisiren.

Wenn man nun den genannten vier typischen Verbindungen andere Verbindungen zuordnet, so gelangt man zu einer weiteren Eintheilung der Elemente in eine Anzahl von Gruppen. Wenn wir nämlich sehen, dass das Brom z. B. mit dem Wasserstoff eine Verbindung HBr liefert, die nach dem Typus des Salzsäuregases HCl zusammengesetzt ist, so liegt es nahe, das Brom mit dem Chlor in Parallele zu stellen; ebenso den Schwefel mit dem Sauerstoff, weil er eine Verbindung H_2S liefert, den Phosphor mit dem Stickstoff, weil seine Wasserstoffverbindung nach der Formel PH_3 zusammengesetzt ist, und endlich das Silicium und das Zinn mit dem Kohlenstoff, weil sie Verbindungen $SiCl_4$ und $SnCl_4$ liefern, welche nach dem Typus des Grubengases zusammengesetzt erscheinen. Man bezeichnet ferner als Valenz oder Werthigkeit die Eigenthümlichkeit gewisser Elemente, mit Vorliebe nur eine ganz bestimmte Anzahl von Wasserstoffatomen oder auch von Chloratomen oder damit verwandten anderen Atomen zu binden. So nennt man z. B. das Chlor und das Brom in der Salzsäure und der Bromwasserstoffsäure einwerthig; den Sauerstoff und den Schwefel kann man als zweiwerthig ansehen, wenn man an die Zusammensetzung des Wassers und des Schwefelwasserstoffs denkt. Nach demselben Princip ist es üblich geworden, den Stickstoff im Ammoniak, den Phosphor im Phosphorwasserstoff als dreiwerthig, den Kohlenstoff und das Silicium als vierwerthig zu bezeichnen. Ob derartige Ausdrücke eine tiefergehende und allgemeinere Bedeutung beanspruchen dürfen, werden wir erst beurtheilen können, wenn wir mit genauerer Kenntnis der Einzelerscheinungen am Schlusse dazu schreiten, die Gesammtheit der chemischen Verbindungen aller Elemente im Zusammenhange zu betrachten. Doch müssen wir hier schon betonen, dass es ein irrthümlicher und überwundener Standpunkt ist, einem und demselben Elemente in allen seinen Verbindungen die gleiche Werthigkeit zuzuschreiben.

Brom gehört zur Gruppe des Chlors, Schwefel zu der des Sauerstoffs, Phosphor zur Stickstoffgruppe, Si und Sn zum C.

Valenz.

Die Werthigkeit der Grundstoffe ist nicht constant.

Was die Atome veranlasst, zu zusammengesetzten Molecülen sich zu vereinigen, wissen wir nicht. Die räthselhafte Kraft, welche bei ihnen wirksam ist, nennt man Affinität oder Verwandtschaft; früher brauchte man speciell für die Erscheinungen des doppelten Umsatzes auch vielfach das Wort Wahlverwandtschaft. Diese Ausdrücke sind sehr alt, haben ihre bestimmte Geschichte und werden sich vor der Hand wohl kaum beseitigen lassen, obwohl sie so unglücklich

Affinität.

wie möglich gewählt sind. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung chemischer Vorgänge zeigt nämlich, dass nicht diejenigen Atome die grösste Affinität zu einander zeigen, welche verwandte Eigenschaften besitzen, sondern dass im Gegentheil die Elemente sich am festesten binden, deren Eigenschaften ganz unähnlich sind. Dieser Umstand weist auf eine Analogie zwischen den Affinitätserscheinungen und den elektrischen Erscheinungen hin, da auch bei der Elektricität die polar entgegengesetzt geladenen Körper sich am stärksten anziehen. In der That sind seit Berzelius eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die chemische Wahlverwandtschaft auf elektrische Erscheinungen zurückzuführen. Diese Bestrebungen haben im Einzelnen zwar zu schönen Ergebnissen geführt, eine Lösung des Räthsels der chemischen Affinität bis jetzt aber nicht gebracht.

Stickstoff

Tellur

Wasserstoff.

... gewissen Grade eine willkür-
... z. B. das Antimon und
... den Metallen. Eine
... nicht ziehen; wir werden
... kennen lernen, welche, wie
... Metalloiden hinneigen.

... ein Atom Wasserstoff zu binden
... von den übrigen absondern,
... verbindungen nach dem Typus
... des Sumpfgases zusammen-

gesetzt sind, in drei weitere Gruppen ordnen. So erhalten wir folgende vier Unterabtheilungen:

Einwerthig:	*Zweiwerthig:*	*Dreiwerthig:*	*Vierwerthig:*
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium
Brom	Selen	Arsen	Germanium
Jod	Tellur	Antimon	
Fluor		Bor	

Die Valenz der Metalloide ist keine unveränderliche Eigenschaft.

Da diese Werthigkeit oder Valenz der Metalloide aber häufig eine andere wird, wenn wir nicht die Verbindungen mit Wasserstoff, sondern z. B. diejenigen mit Sauerstoff der Betrachtung zu Grunde legen, so müssen wir die Valenz als eine zwar wichtige, aber doch nicht unveränderliche Eigenschaft dieser Grundstoffe auffassen. Die Angabe der Werthigkeit eines Elementes wird uns daher zunächst mehr als mnemotechnisches Hülfsmittel von Nutzen sein. Denn gehen wir der Sache auf den Grund, und beachten wir, dass Chlor, Brom, Jod in gewissen Verbindungen dreiwerthig, fünfwerthig und siebenwerthig auftreten, während dem Wasserstoff und dem Fluor die Fähigkeit dazu ganz abgeht; dass Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon in vielen Verbindungen fünfwerthig sind, das Bor dagegen sich ausschliesslich dreiwerthig zeigt, so erhellt, dass in den oben gewonnenen vier Gruppen von Nichtmetallen doch zum Theil noch sehr heterogene Elemente bei einander stehen. Um festere Merkmale für die Gruppirung zu gewinnen, werden wir daher noch etwas näher auf das Wesen des metalloiden Zustandes eingehen müssen.

Eintheilung der Metalloide in sechs Gruppen.

Die Ursachen, aus welchen die Metalloide in ihren Eigenschaften vom normalen metallischen Zustande abweichen, sind sehr verschiedene. Wir können nach dieser Richtung sechs Gruppen von Nichtmetallen unterscheiden. Drei Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bilden Molecüle von je zwei sehr fest mit einander verbundenen Atomen; dadurch ist ihr Verbindungsvermögen so vollständig befriedigt, dass diese Molecüle fast gar keine anziehenden Kräfte auf einander ausüben und daher permanente Gase [1]) sind; zwei andere, nämlich das Argon und das Helium, besitzen anscheinend keine Affinitätskräfte, haben schon in freiem Atomzustande Gasform und kommen daher dem Verhalten eines idealen Gases (S. 38) noch erheblich näher, als jene drei Hauptgase. Andererseits bildet der Schwefel mit zwei ihm ähnlichen Elementen eine Gruppe minder flüchtiger Metalloide, welche im festen Zustande offenbar ein recht hohes Moleculargewicht besitzen, in Dampfform bei höherer Temperatur aber zweiatomige Molecüle geben; der Phosphor mit dem Arsen und Antimon eine weitere Gruppe, welche durch die Neigung zur Bildung vieratomiger Molecüle charakterisirt ist. Endlich ist eine fünfte Gruppe sehr flüchtiger Elemente gekennzeichnet durch zweiatomige Molecüle, welche eine über-

[1]) In dem auf Seite 29 erläuterten Sinne.

raschend grosse Reactionsfähigkeit und Neigung zum Zerfall in einatomige Molecüle zeigen: dies sind die Halogene. Die letzte Gruppe bildet im Anschluss an den Kohlenstoff eine kleine Zahl starrer, sehr schwer flüchtiger Grundstoffe, ausgezeichnet durch die grosse Festigkeit, mit denen ihre Atome sich mit gleichen Atomen zu grösseren Molecülen vereinigen. Wir werden demgemäss die Metalloide in dieser Reihenfolge behandeln:

I. Gruppe (Hauptgase):	II. Gruppe (Edelgase):	III. Gruppe (Schwefelgruppe):
Sauerstoff	Argon	Schwefel
Wasserstoff	Helium.	Selen
Stickstoff.		Tellur.

IV. Gruppe (Phosphorgruppe):	V. Gruppe (Halogene):	VI. Gruppe (Kohlenstoffgruppe):
Phosphor	Chlor	Bor
Arsen	Brom	Kohlenstoff
Antimon.	Jod	Silicium
	Fluor.	Germanium.

Sauerstoff O_2.

Synonyma: Dephlogistisirte Luft, Feuerluft, Lebensluft, Oxygenium, Athemluft, Oxygène (franz.).

Zeichen: O. Atomgewicht: O = 15,88. Moleculargewicht: O_2 = 31,76. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 15,884. Dichte (atmosphärische Luft = 1): 1,1056. Absolutes Gewicht: 1 Liter bei 0 Grad und 760 mm Barometerstand wiegt unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau 1,429 23 g = 15,89 Krith (1 Krith = 0,089 95 g ist das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas). Zweiwerthig.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist, wie wir bereits aus der Tabelle auf Seite 56 ersehen haben, derjenige Grundstoff, welcher in der grössten Menge auf unserer Erdrinde vorkommt. Wasser, Luft und Erde — alles dies sind sauerstoffhaltige Stoffe. Trockene Luft enthält davon etwa 21 Proc.; die Felsgesteine, durch deren Verwitterung die Erde entsteht, enthalten 44 bis 48 Proc. Sauerstoff, und reines Wasser sogar 88,8 Proc. Sauerstoff. Die grünen Pflanzentheile entwickeln im Sonnenlichte Sauerstoffgas.

Darstellung: aus Luft, Zur Darstellung von Sauerstoff kann man von der Luft ausgehen, welche das Sauerstoffgas in freiem Zustande enthält; es ist aber nicht ganz leicht, dieses Element aus der Luft in reinem Zustande zu gewinnen, da die Scheidung von den übrigen luftförmigen Bestandtheilen der Atmosphäre, namentlich die Scheidung von Stickstoff, welcher die Hauptmenge der atmosphärischen Luft ausmacht, erhebliche Schwierigkeiten verursacht. *durch Wasserzersetzung,* Leichter erhält man reinen Sauerstoff durch Zersetzung des Wassers; das bequemste Ausgangsmaterial

zur Darstellung von Sauerstoff bieten aber eine Anzahl sauerstoffreicher Verbindungen, welche sich leicht unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzen. Zum Theil thun sie dies schon beim einfachen Erhitzen; das „rothe Präcipitat" oder Quecksilberoxyd giebt dabei, wie wir auf Seite 52 gesehen haben, die Gesammtmenge seines Sauerstoffs ab nach der Gleichung

aus sauerstoffreichen Verbindungen,

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2;$$

ähnlich verhält sich das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium, welches 39,17 Proc. Sauerstoff enthält und diesen bei hoher Temperatur vollständig abgiebt:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl = 3\,O_2.$$

Andere Körper, wie z. B. der Salpeter, geben beim Erhitzen nur einen Theil ihres Sauerstoffs ab; wieder bei anderen, z. B. beim Braunstein (Mangandioxyd) oder beim Kaliumdichromat (rothes chromsaures Kalium), wird die Sauerstoffentwickelung durch Zugabe starker Säuren (Schwefelsäure) erleichtert. Eine kleine Gruppe sauerstoffreicher Verbindungen endlich giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff ab, wenn sie mit fein vertheilten Edelmetallen, mit Metallsalzen oder auch mit gewissen anderen sauerstoffhaltigen Substanzen in Berührung gebracht werden.

aus Wasserstoffsuperoxyd

So ist z. B. das Wasserstoffsuperoxyd ein Körper, der neben kaum 6 Proc. Wasserstoff 94,08 Proc. Sauerstoff enthält und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge sehr leicht abgiebt. In reinem Zustande lässt er sich einige Zeit aufbewahren; sehr viele Körper veranlassen aber das Wasserstoffsuperoxyd, unter lebhaftem Aufschäumen die Hälfte seines Sauerstoffs in Gasform abzugeben und sich dabei in einfaches Wasser zu verwandeln:

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Besonders geeignet zur Darstellung von Sauerstoff ist nun die Einwirkung anderer **sauerstoffhaltiger** Körper auf Wasserstoffsuperoxyd, wenn diese sauerstoffhaltigen Körper in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd auch ihrerseits veranlasst werden, Sauerstoff abzugeben. Dies thut z. B. das Kaliumpermanganat (übermangansaures Kalium) und die Hypochlorite (unterchlorigsauren Salze). Letztere geben dabei die Gesammtmenge ihres Sauerstoffs ab; für das Natriumhypochlorit (unterchlorigsaure Natrium), dessen Lösung als Bleichflüssigkeit (Eau de Javelle) allgemein bekannt ist, lässt sich diese Reaction durch folgende Gleichung wiedergeben:

und Hypochloriten.

$$NaClO + H_2O_2 = NaCl + O_2 + H_2O.$$

In der Praxis nimmt man statt des Natriumhypochlorits das Calciumhypochlorit, welches in dem Chlorkalk oder Bleichkalk jederzeit leicht zugänglich ist.

Die Einzelheiten der Methoden, welche sich im Laufe vieljähriger Erfahrung als praktisch zur Bereitung von Sauerstoff bewährt haben,

sollen erst S. 97 bis 102 behandelt werden, da es uns hier zunächst nur darauf ankam, einen allgemeinen Ueberblick über die Wege zu geben, welche zur Entwickelung dieses Gases eingeschlagen werden können.

Eigenschaften.

Farb-, geruch- und geschmackloses Gas.

Die äusseren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres Volumgewicht als diese; denn setzen wir das Volumgewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,108. Ferner ist sein Lichtbrechungsvermögen geringer, als das der atmosphärischen Luft, und verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,8616 : 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äusseren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äusseren Sinne wirken. Davon, dass zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen, mit der Mündung nach oben gekehrt, unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maasse, wie die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleer gepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, ohne dass daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig, wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare Körper verbrennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzerer Zeit und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

So wenig der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch sein Aussehen verschieden ist, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen nämlich darin viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwickelung, als in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspan bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von statten, und der Span wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Span wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, dass er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, und bringt ihn dann abermals in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Schwefel brennt bekanntlich an der Luft mit blassblauer, sehr wenig leuchtender Flamme. Zündet man nun aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen

befindet, und senkt das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer schön lasurblauen, stark leuchtenden Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoff mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht, oder nur bei sehr hoher Temperatur und bei sehr feiner Vertheilung verbrennen. Wir können z. B. einen Eisendraht so lange wir wollen in eine Flamme halten, und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine stählerne Uhrfeder, gehörig erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen.

Sauerstoff ist respirabel.

Das Sauerstoffgas ist athembar, d. h. es kann ohne Nachtheil eingeathmet werden. Bringt man Thiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so athmen sie darin gerade so, wie in gleich grossen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wird der Sauerstoff auch Lebensluft genannt. Das Blut solcher Thiere findet man viel heller roth gefärbt. Sauerstoff ertheilt überhaupt dem Blute, auch wenn er damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe.

Löslichkeit in Wasser und in Alkohol.

In Wasser ist der Sauerstoff sehr wenig löslich: 100 Volume Wasser lösen bei 0° 4,1 Volume, bei 15° 2,9 Volume Sauerstoff; in absolutem Alkohol ist er leichter löslich: 100 Volume lösen 28 Volume. Ueber Wasser kann man daher den Sauerstoff auffangen und aufbewahren.

Sauerstoff ist ein bei gewöhnlicher Temperatur permanentes Gas.

Der Sauerstoff ist ein permanentes Gas, d. h. er lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter keinem noch so hohen Drucke in den flüssigen Zustand überführen. Natterer, der dies nachwies, hat Drucke von mehr als 3000 Atmosphären angewendet. Bei solchen Drucken erreicht das Sauerstoffgas eine erhebliche Dichte und gehorcht dem Gesetze von Boyle durchaus nicht mehr, weil die Grösse der Molecüle unter diesen Umständen bereits sehr in Betracht kommt, verglichen mit den zwischen den Molecülen noch vorhandenen leeren Räumen. Trotzdem also der Sauerstoff unter so hohen Drucken sich ebenso schwer zusammendrückbar erweist, wie eine Flüssigkeit, so nimmt er doch keine tropfbare Gestalt an.

Seine kritische Temperatur liegt 119° unter Null.

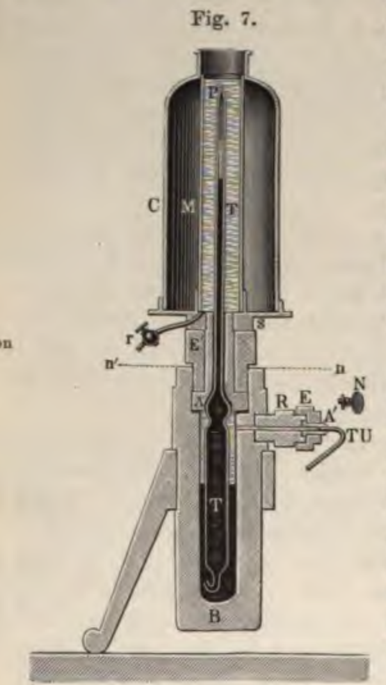
Erst verhältnismässig spät hat man erkannt, dass man zur Verflüssigung des Sauerstoffs unterhalb seiner kritischen Temperatur (S. 29) bleiben muss, welche bei — 118,8 Grad liegt. Dabei hat sich dann herausgestellt, dass der zur Verflüssigung des Sauerstoffs nothwendige Druck nur ein sehr mässiger ist; er beträgt bei — 118,8 Grad nur 50,8 Atmosphären und ist bei noch niedrigeren Temperaturen ent-

sprechend geringer. Im Jahre 1877 hat Cailletet eine Druckpumpe construiren lassen, in welcher Sauerstoff einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt wurde; wurde der Druck dann plötzlich aufgehoben, so kühlte sich das zusammengepresste Gas durch die Ausdehnung so stark ab, dass die Temperatur unter den kritischen Punkt sank und Tröpfchen flüssigen Sauerstoffs auftraten.

Verflüssigung des Sauerstoffs: Apparat von Cailletet.

Die Fig. 7 zeigt den von Cailletet angewandten Apparat in einer verbesserten Form. T ist ein in seinem oberen Theile mit dem zu comprimirenden Gase, in seinem unteren Theile mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss. Durch auf das Quecksilber mit einer hydraulischen Presse ausgeübten starken Druck wird das Gas in der oberen Spitze des Rohres T zusammengedrückt, wo es durch eine Kühlflüssigkeit, die man in den Mantelraum P hineinbringt, auf niedere Temperatur gebracht werden kann. Cailletet's Apparat eignet sich zu Vorlesungsversuchen, aber nicht zur Darstellung von flüssigem Sauerstoff in Substanz.

Fig. 7.



Apparat nach Cailletet zur Verflüssigung von Gasen.

Apparat von Pictet.

Von ganz anderem Princip ausgehend, hat Pictet im December 1877 flüssigen Sauerstoff in Substanz dargestellt. Sein Apparat ist in Fig. 8 bis 10 abgebildet und beruht auf dem Princip, dass durch die Verdunstung einer niedrig siedenden Flüssigkeit (Schwefeldioxyd) eine noch niedriger siedende andere Substanz (Kohlendioxyd) verflüssigt und auf niedrige Temperatur gebracht wird. Lässt man nun dieses flüssige Kohlendioxyd im luftleeren Raume verdunsten — wobei das verdunstende Gas wieder verdichtet wird und ebenso wie das Schwefeldioxyd einen Kreislauf durchmacht —, so erzielt man eine Temperatur, die weit unterhalb des kritischen Punktes des Sauerstoffs liegt. Bei dieser niedrigen Temperatur (etwa — 140°) verflüssigt sich daher der Sauerstoff bereits unter mässigem Drucke. Fig. 8 zeigt den von Pictet angewandten Apparat im Aufriss und Fig. 9 im Grundriss; aus letzterer Figur erhellt am deutlichsten, wie die schweflige Säure, unter Druck und Kühlung mit kaltem Wasser in C verdichtet, als Flüssigkeit nach U eintritt, um dort die flüssige Kohlensäure abzukühlen, so dass diese bereits auf — 65° vorgekühlt in das Vacuum V

tt, wo die Temperatur nun
- 140° sinkt. Fig. 10 zeigt
perspectivische Ansicht
Pictet'schen Apparates.
anderes Princip zur Ver-
ung permanenter Gase,
es speciell zur Verflüssi-
der atmosphärischen Luft
ndung findet, werden
eiter unten kennen lernen
hren von Linde).

Linde's Princip.

Eigenschaften des flüs-
Sauerstoffs sind von
blewski, Dewar und
ewski festgestellt wor-
Der tropfbar verdichtete
stoff bildet eine hellblaue,
bewegliche Flüssigkeit
siedet unter gewöhn-
n Atmosphärendruck bei
4°. Wir besitzen also im
gen Sauerstoff ein vorzüg-
Abkühlungsmittel, da
Körper, die man in ein
s Gefäss mit flüssigem
stoff eintaucht, natürlich
n Siedetemperatur an-
en. Erreicht man da-
schon eine sehr niedrige
eratur, so lässt sich diese
Absaugen des fortdun-
en Sauerstoffgases noch
r herabdrücken: in einem
im von nur 9 mm Queck-
druck siedet der Sauer-
schon bei — 225°. Diese
eratur liegt nur 48° über
absoluten Nullpunkte.

Siedepunkt des Sauerstoffs.

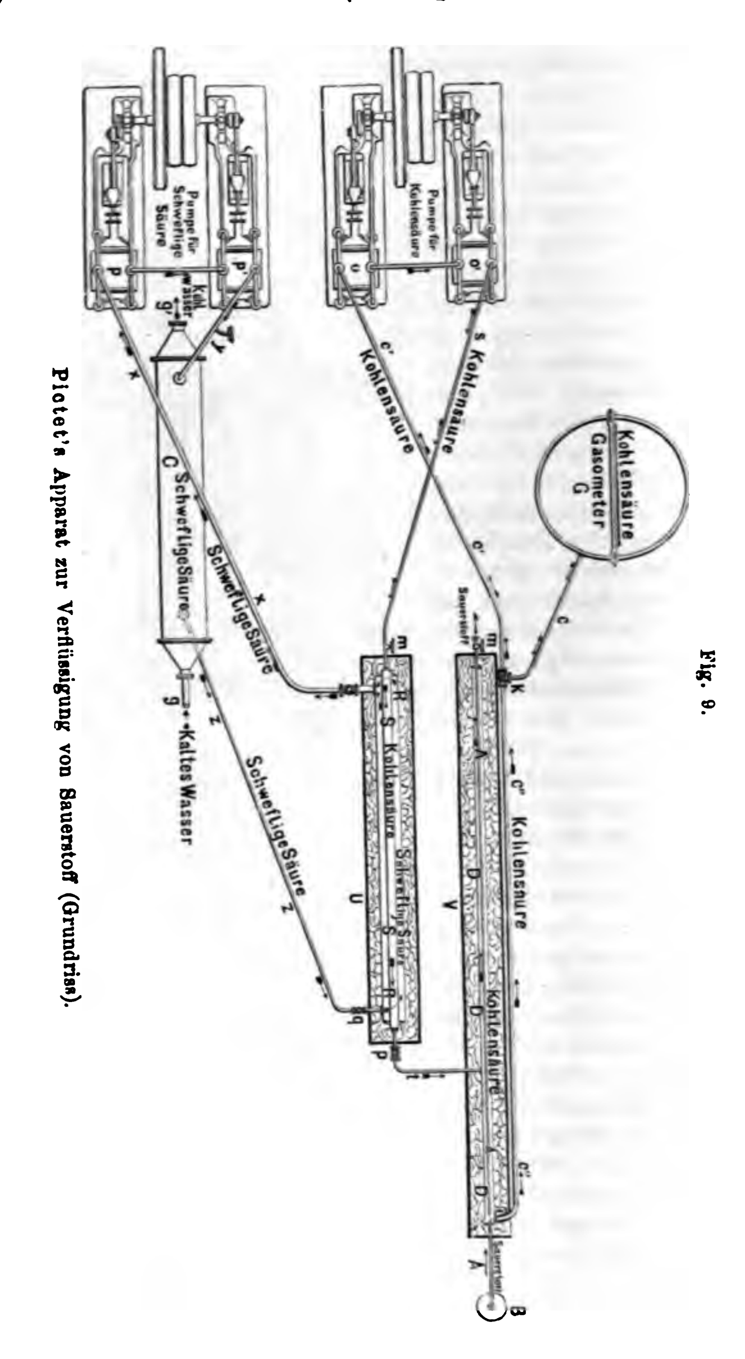
s specifische Gewicht
üssigen Sauerstoffs ist in
hohem Maasse von der
eratur, sehr wenig vom
ke abhängig. Bei —118,8°
gt es 0,65, ist also un-
r dasjenige des Pentals

Specifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs; starke Ausdehnung durch die Wärme.

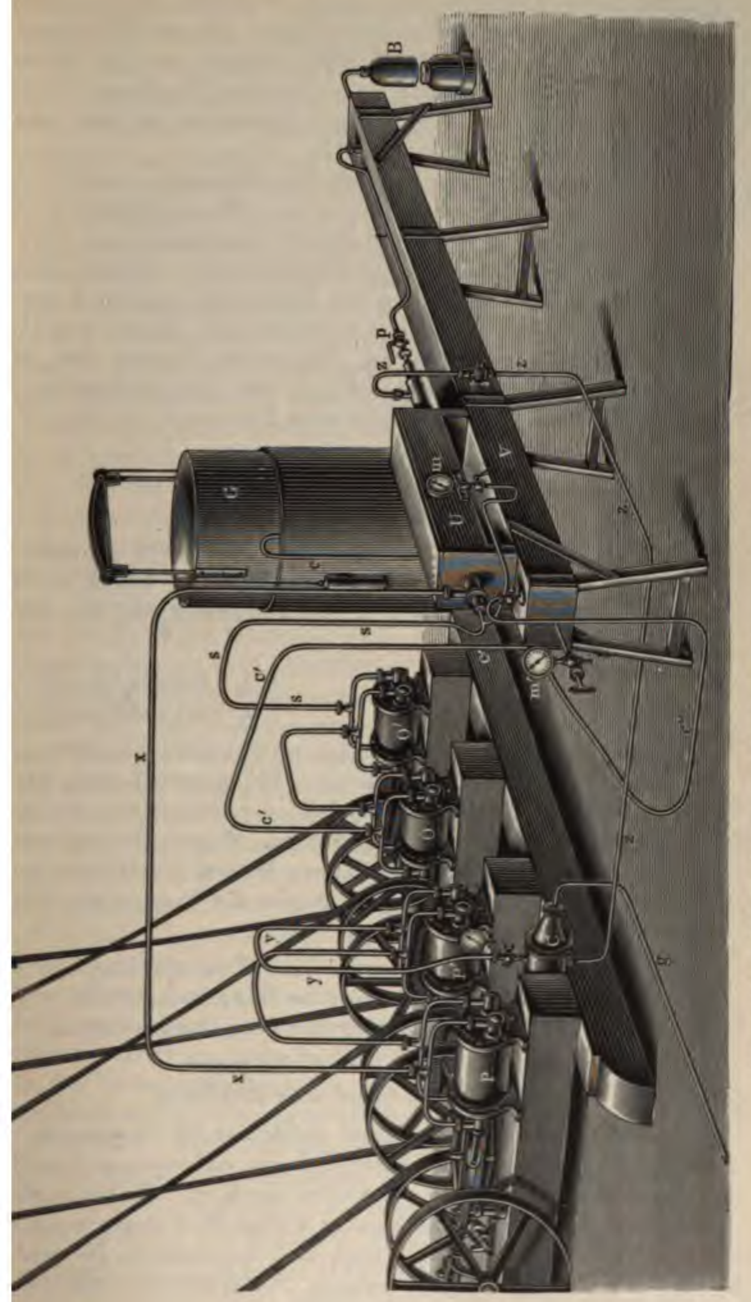
Fig. 8.

Pictet's Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff (Aufriss).

Fig. 9.



Pictet's Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff (Grundriss).



Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff (perspectivische Ansicht).

(S. 63), bei — 139° 0,87, also gleich demjenigen eines 70 procentigen Spiritus; aber unter gewöhnlichem Druck bei seiner Siedetemperatur — 184° ist der Sauerstoff erheblich schwerer als das Wasser; sein specifisches Gewicht beträgt unter solchen Umständen 1,124. Der Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Sauerstoffs ist also sehr gross; **Olszewski** bestimmte ihn zu 0,017.

Verhalten zu andern Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, das Helium, Fluor und Argon ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur.

Oxydation.

Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man **Oxydation**, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper **oxydirt**, jede Sauerstoffverbindung ein **Oxyd**.

Oxyde. Dioxyde. Trioxyde. Tetroxyde.

Bindet ein Element zwei, drei oder vier Atome Sauerstoff, so bezeichnet man die entstehenden Verbindungen als **Dioxyde**, **Trioxyde** oder **Tetroxyde**, z. B.:

CO_2 Kohlendioxyd,
SO_3 Schwefeltrioxyd,
OsO_4 Osmiumtetroxyd.

Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden, wie wir dies vom Stickstoff bereits auf Seite 60 erörtert haben. So bilden z. B. der Kohlenstoff und der Schwefel je zwei verschiedene Oxyde:

CO	Kohlenoxyd,	SO_2	Schwefeldioxyd,
CO_2	Kohlendioxyd.	SO_3	Schwefeltrioxyd.

Oxydationsstufen.

Man unterscheidet demgemäss verschiedene **Oxydationsstufen** bei einem und demselben Elemente. Die sauerstoffarmen Oxydationsstufen bezeichnet man als **Oxydul** oder **Suboxyd**; die sauerstoffreichen als **Peroxyd** oder **Superoxyd**. Oxyde, die auf zwei Atome des betreffenden Elementes drei Atome Sauerstoff enthalten, nennt man **Sesquioxyde**. Einige Beispiele mögen die Verwendung dieser Ausdrücke erläutern:

Oxydule und Suboxyde. Superoxyde. Sesquioxyde.

MnO Manganoxydul oder Manganmonoxyd,
Mn_2O_3 Manganoxyd oder Mangansesquioxyd,
MnO_2 Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd,
PbO Bleioxyd oder Bleimonoxyd,
PbO_2 Bleisuperoxyd oder Bleidioxyd.

Wie man aus den Beispielen ersieht, ist die Verwendung der Ausdrücke Oxydul, Oxyd oder Superoxyd eine einigermaassen willkürliche; [illegible] Körper MnO als ein Oxydul, [illegible] Körper PbO dagegen als ein Oxyd [illegible] näherer Betrachtung der [illegible] dass diesen Unterscheidungen eine [illegible] zukommt.

Der Act der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwickelung, d. h. von Feuererscheinung, begleitet und heisst dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern, indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor im Sauerstoffgase verbrannt wird, so bildet sich eine weisse, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsproduct des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorpentoxyd führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, und man sammelt das durch die Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd und wägt es ebenfalls, so findet man, dass das Phosphorpentoxyd mehr wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoff, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Theil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Phosphorpentoxyd gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, dass, wenn Eisendraht im Sauerstoffgase verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln: des Eisenoxyduloxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Factum, dass jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen: der Verbrennung des Oeles in unseren Lampen, des Paraffins und Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, weil die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Bestandtheilen des Oeles, Stearins, Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Producte: die Verbrennungsproducte, alle gasförmig in die Luft entweichen, von der sie sich durch ihr äusseres Ansehen nicht unterscheiden. Bringt man Vorrichtungen an, mittelst welcher die gasförmigen Verbrennungsproducte unserer Brennmaterialien fixirt und gewogen werden können, so findet man auch hier, dass die Verbrennungsproducte dem Gewichte nach so viel betragen, wie das Gewicht der angewandten Substanz und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen.

Verbrennung und Verbrennungstheorie.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, ebenso ist bei den verschiedenen Körpern nicht nur die Wärmemenge, sondern auch die Temperatur sehr

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

verschieden, die in Folge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im Allgemeinen viel höher, als die Entzündungstemperatur.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist von der im Sauerstoffgase im Wesentlichen nicht verschieden; die erzeugte Wärmemenge ist genau die gleiche. Dagegen ist im Sauerstoffgase der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwickelung glänzender und die Verbrennungstemperatur eine viel höhere. Man erreicht durch solche Intensivverbrennung, um den üblichen technischen Ausdruck zu gebrauchen, einen viel höheren pyrometrischen Effect. Die Verbrennung in gewöhnlicher Luft geht so langsam vor sich, weil die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und einem anderen Gase ist, welches sich der Verbrennung gegenüber indifferent verhält und daher als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mässigt.

Pyrometrischer Effect.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nicht immer unter Feuererscheinung; ein und derselbe Körper kann sich mit ihm bald unter Lichterscheinung, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne auffallende Licht- und Wärmeentwickelung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoff bildet. Aehnlich verhält sich der Phosphor und andere Stoffe.

Grosse Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Respirationsprocess der Thiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprocesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Thiere und des Menschen. Durch den Athmungsprocess wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeathmete Luft einen Theil ihres Sauerstoffs an das Blut abgiebt, und dafür aus dem letzteren Kohlensäure aufnimmt. Auch die Pflanzen nehmen Luft auf; während aber die Thiere aus letzterer einen Theil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden und dafür Kohlendioxyd an die Luft abgeben, ist das Verhältniss bei den Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlendioxyd auf und geben Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaassen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Thiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

Geschichtliches. Nachdem der hallische Professor der Medicin Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine freilich noch durch das Vorurtheil des Plato (S. 48) getrübte Theorie der Verbrennung, Athmung und Verwesung gegeben und die Ansicht ausgesprochen hatte, dass der Salpeter und ähnliche (sauerstoffreiche) Körper das „blasende Wesen“, d. h. den die

Verbrennung unterhaltenden und anfachenden Theil der atmosphärischen Luft bereits in sich enthalten, hat Joseph Priestley (1733 bis 1804), ein berühmter Philosoph und Naturforscher geistlichen Standes, in England am 1. August 1774 durch Erhitzen von rothem Präcipitat HgO (vergl. S. 51) den Sauerstoff in reinem Zustande dargestellt und gezeigt, dass alle Verbrennungserscheinungen in diesem Gase weit lebhafter und glänzender vor sich gehen, als in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft. Gleichzeitig war auch in Schweden der gelehrte Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele aus Stralsund (1742 bis 1786) durch eigene Forschungen in den Besitz der nämlichen Kenntnisse gelangt. Da schon die Beobachtungen von Jean Rey (1630), Robert Hooke (1665) und Bayen (1774) bewiesen hatten, dass die Körper, entgegen der damals herrschenden Ansicht des Plato, durch die Verbrennung schwerer werden, also dabei einen Körper aus der Luft aufnehmen, so griff der litterarisch gut durchgebildete französische Physiker A. L. Lavoisier (1743 bis 1794) die Entdeckungen seiner Zeitgenossen Priestley und Scheele so lebhaft auf, dass sie unter seinem Namen populär geworden sind. Von Lavoisier stammt der Name Oxygenium, französisch *oxygène*, zu deutsch Sauerstoff (vom griechischen ὀξύς, *oxys*, sauer und γεννάω, *gennao*, erzeuge). Er ging nämlich von der Beobachtung aus, dass eine ganze Reihe von Elementen, wie z. B. der Schwefel, der Stickstoff, das Mangan, das Osmium, das Arsen, bei der Vereinigung mit viel Sauerstoff in Verbindungen übergehen, deren Lösungen in Wasser einen sauren Geschmack besitzen oder doch wenigstens blaue Pflanzenfarben nach Art aller Säuren röthen und sich gegen Metalloxyde wie Säuren verhalten. Die hierauf gegründete Annahme Lavoisier's, dass der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil aller Säuren sei, hat sich später als irrig erwiesen, wie wir bei der Behandlung der Halogene sehen werden; der Name Sauerstoff oder Oxygenium, der diesem Hauptgase geblieben ist, hat also mehr historische als sachliche Berechtigung. Die Entdecker des Gases bezeichneten es als dephlogistisirte Luft und als Feuerluft, Condorcet dagegen als Lebensluft.

Priestley entdeckte das Sauerstoffgas 1774.

Sauerstoff ist kein nothwendiger Bestandtheil der Säuren.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zuerst von Gay-Lussac und A. v. Humboldt aus der Dichte im Jahre 1805, dann von Berzelius und Dulong 1819 auf chemischem Wege bestimmt. Diese Versuche besassen aber nicht die erforderliche Genauigkeit; das Atomgewicht 15,87 bis 15,88 ist zuerst im Jahre 1887 von dem Amerikaner E. H. Keiser gefunden und seitdem von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden.

Atomgewicht.

Da die Oxyde der Grundstoffe meist bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente eine wesentliche Rolle spielen, so hat man, bevor das Atomgewicht des Sauerstoffs genau bestimmt war, vielfach vorgezogen, die Atomgewichte der übrigen Elemente, statt auf Wasserstoff = 1, auf Sauerstoff = 1 zu beziehen, um nicht die Atomgewichtszahlen für alle übrigen Elemente mit der Unsicherheit zu behaften, welche die Zahl für Sauerstoff damals noch besass. Die ersten Atomgewichtstabellen, welche Dalton im Jahre 1803 aufgestellt hat, beziehen sich freilich auf Wasserstoff = 1, aber schon Berzelius ging dazu über, den Sauerstoff der Berechnung der Atomgewichte als Einheit zu Grunde zu legen, und noch vor kurzer Zeit haben namhafte Chemiker sich für diese Schreibweise ausgesprochen. Obwohl der

Sauerstoff als Normalelement.

Grund für diese Aenderung der Dalton'schen Methode hinfällig geworden ist, seitdem die Unsicherheit gewichen ist, welche der Atomgewichtszahl für Sauerstoff so lange anhaftete, so soll doch nachstehend eine Tabelle gegeben werden, welche die Atomgewichte auf Sauerstoff als Einheit bezogen angiebt.

Tabelle der Atomgewichte, Sauerstoff = 1.

(Nach steigenden Atomgewichten geordnet.)

Name des Elementes	Symbol	Atomgewicht	Name des Elementes	Symbol	Atomgewicht
Wasserstoff . . .	H	0.063	Zirkonium	Zr	5,661
Helium	He	0.252	Niob (Kolumbium)	Nb (Ko)	5,875
Lithium	Li	0.439	Molybdän	Mo	5,998
Beryllium	Be	0.567	Ruthenium . . .	Ru	6,351
Bor	B	0.684	Rhodium	Rh	6,436
Kohlenstoff . . .	C	0.751	Palladium	Pd	6,648
Stickstoff	N	0.878	Silber	Ag	6,744
Sauerstoff	O	1.000	Cadmium	Cd	6,993
Fluor	Fl	1.190	Indium	In	7,101
Natrium	Na	1.441	Zinn	Sn	7,440
Magnesium . . .	Mg	1.523	Antimon	Sb	7,526
Aluminium . . .	Al	1.694	Jod	J	7,927
Silicium	Si	1.774	Tellur	Te	7,997
Phosphor	P	1.938	Cäsium	Cs	8,305
Schwefel	S	[illegible]	Baryum	Ba	8,588
Chlor	Cl	2.213	Lanthan	La	8,664
Kalium	K	2.444	Cer	Ce	8,758
Argon	Ar	[illegible]	Neodym	Ne	8,778
Calcium	Ca	[illegible]	Praseodym	Pr	8,966
Scandium	Sc	[illegible]	Samarium	Sa	9,378
Titan	Ti	[illegible]	Gadolinium . . .	Gd	9,752
Vanadin	V	[illegible]	Terbium	Tb	10,00
Chrom	Cr	[illegible]	Erbium	Er	10,39
Mangan	Mn	[illegible]	Thulium	Tu	10,67
Eisen . .	Fe	[illegible]	Ytterbium	Yb	10,81
Nickel	Ni	[illegible]	Tantal	Ta	11,41
Kobalt . . .	Co	[illegible]	Wolfram	W	11,50
Kupfer . .	Cu	[illegible]	Osmium	Os	11,93
Zink . .	Zn	[illegible]	Iridium	Ir	12,06
Gallium . . .	Ga	[illegible]	Platin	Pt	12,18
Germanium .	Ge	[illegible]	Gold	Au	12,32
Arsen	As	[illegible]	Quecksilber . . .	Hg	12,50
Selen	Se	[illegible]	Thallium	Tl	12,76
Brom	Br	[illegible]	Blei	Pb	12,93
Rubidium	Rb	[illegible]	Wismuth	Bi	13,01
Strontium	Sr	[illegible]	Thor . .	Th	14,53
Yttrium	Y	[illegible]	Uran	U	14,97.

Chemische Technik und Experimente.

Aufsammlung von Gasen.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwickelung aufsammeln und namentlich Sorge tragen, dass sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Aus diesem Grunde dürfen wir sie nicht in Gefässe leiten, in welchen sich atmosphärische Luft befindet. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Gefässe, aus welchen die Gasentwickelung stattfindet: die Entwickelungsgefässe, mittelst durchbohrter Stopfen mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer unteren Mündung unter eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein muss, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser, Salzwasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die Sperrflüssigkeit, befindet sich am zweckmässigsten in einer sogenannten pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefässe von Blech, Glas, Porcellan, oder auch wohl mit Blei ausgelegtem Holze. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke. Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der aus Glas oder auch wohl aus Kautschuk bestehenden Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne; auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heisst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glascylinder, eine Flasche oder eine Glasglocke, welche natürlich mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Ueberlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Oeffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschliesst, und nun die Gefässe umgekehrt auf die Brücke stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig und tief genug ist, kann man die Füllung der Glascylinder und Flaschen auch so vornehmen, dass man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, umstülpt und auf die Brücke bringt. Es versteht sich von selbst, dass die Brücke von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muss, denn ist dies nicht der Fall und man hebt die Gefässe auf die Brücke, so tritt Luft ein und die Sperrflüssigkeit fliesst zum Theil aus. Ist alles gut vorgekehrt und die Gasentwickelung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Oeffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäss, steigt darin in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmälig die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfliesst. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen lassen und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient der Apparat Fig. 11 (a. f. S.).

Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und verbindet das offene Ende derselben vermittelst eines luftdicht schliessenden durchbohrten Stopfens mit der doppelt tubulirten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliessenden durchbohrten Stopfen mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letzteres taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische

Wanne. Die Entwickelungsröhre wird anfangs mässig, dann aber sehr stark erhitzt. Sowie die Zersetzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das frei werdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich

Fig. 11.



Darstellung von Sauerstoff nach **Priestley's** Verfahren.

in dem auf der Brücke stehenden Glascylinder an. Auch kann man die Entwickelungsröhre, statt sie durch Stopfen mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene, aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

10 g Quecksilberoxyd liefern bei diesem Verfahren 211 ccm Sauerstoff, also eine verhältnismässig nicht sehr grosse Ausbeute, was darin seinen Grund hat, dass das Atomgewicht des Quecksilbers hoch ist und der Sauerstoffgehalt des Quecksilberoxyds daher nur 7,41 Proc. beträgt.

Fig. 12.



Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kalium, von welchem 10 g 1371 ccm Sauerstoffgas zu liefern im Stande sind. Zur Darstellung im kleinen Maassstabe dient der in Fig. 12 abgebildete Apparat.

Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat,

In die Retorte bringt man das Salz am zweckmässigsten mit dem gleichen Gewichte reinen ausgeglühten Sandes innig gemengt, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmässiger stattfindet und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte muss von schwer schmelzbarem Glase oder vorher mit einem Thonkitte beschlagen sein. Die Erhitzung durch eine doppelte Weingeistlampe oder Gaslampe darf nur allmälig gesteigert, und muss, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemässigt werden. Braucht man grössere Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwickelungsgefäss sehr zweckmässig eine eiserne Retorte (Fig. 13) an.

Fig. 13.



Darstellung von Sauerstoff.

Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln von Gusseisen, welche mittelst kleiner Schrauben dicht angezogen werden können. Durch Thonkitt wird luftdichter Verschluss an den Berührungsflächen hergestellt. An die obere Halbkugel ist das eiserne Gasleitungsrohr angefügt. Soll der Apparat zur Sauerstoffentwickelung benutzt werden, so beschickt man die untere Halbkugel mit einem Gemenge von gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und Braunstein, so dass sie davon höchstens bis zur Hälfte erfüllt wird. Die Waschflasche enthält verdünnte Kalilauge, welche dazu dient, dem Sauerstoffgase sich bei Mitanwendung von Braunstein leicht beimengende Spuren von Chlorgas und Kohlensäure zu binden. Die Erwärmung geschieht mittelst einer kräftigen Gasflamme. Bei dieser Art der Darstellung hat man stets darauf zu achten, dass keine organischen Substanzen zugegen sind, und dass der Braunstein nicht mit Steinkohlenpulver oder Grauspiessglanzerz verwechselt oder verfälscht ist, da sonst gefährliche Explosionen stattfinden können. Statt der eisernen Retorte können übrigens auch die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Darstellung des Sauerstoffs im grösseren Maassstabe benutzt werden.

aus Braunstein,

Den Braunstein verwendet man gegenwärtig zur Darstellung des Sauerstoffgases nur noch, wenn es sich um eine sehr wohlfeile Darstellung grösserer Quantitäten handelt, und es auf vollkommene Reinheit desselben nicht ankommt.

Man nimmt dann die Entwickelung des Gases am zweckmässigsten in dem Apparate Fig. 14 (a. f. S.) vor.

Die schmiedeeiserne Flasche *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem Braunstein gefüllt, hierauf an dieselbe ein Flintenlauf *b* und an diesen das Gasleitungsrohr luftdicht angefügt. Das Erhitzen geschieht in einem gut ziehenden Ofen durch Kohlenfeuer, und das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glim-

mender Span sich entflammt. Will man das Gas frei von Kohlensä[ure] erhalten, so muss man es durch eine zweihalsige Flasche leiten, welche A[etz-] kalilösung enthält, bevor man es in die pneumatische Wanne treten lä[sst]. Ein Kilogramm Braunstein giebt etwa 88 Liter Sauerstoffgas.

Fig. 14.

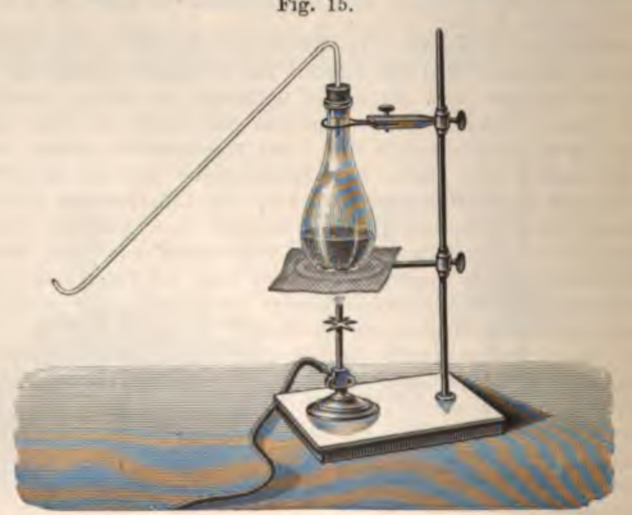


Sauerstoff aus Braunstein.

aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure,

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus saurem chromsaurem Kalium [und] Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben (Fig. 15), an den eine G[as-] leitungsröhre gepasst ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in [ge-] pulvertem Zustande und übergiesst es mit concentrirter Schwefelsäure,

Fig. 15.



Sauerstoff aus Kaliumdichromat.

aus Braunstein und Schwefelsäure.

dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Das Erhitzen geschieht durch [eine] doppelte Weingeistlampe oder eine Gaslampe. Derselbe Apparat dient a[uch] zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um [die] Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man [dem] Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen.

Bei beiden Bereitungsweisen ist darauf zu sehen, dass das Salz nicht zu trocken dem Boden des Kolbens anliegt, sondern mit der Schwefelsäure sehr gleichförmig zu einem dünnen Brei gemischt ist, da sonst die Entwickelungsgefässe zerspringen.

Sauerstoff im Kipp'schen Apparate.

Eine sehr bequeme Methode, um Sauerstoff in genau regulirbarem Gasstrome zu erhalten, ist folgende. Man presst frischen Chlorkalk unter einer Schraubenpresse zwischen Holzplatten zu flachen Kuchen, zerbricht diese Kuchen in kleinere Stücke und füllt damit einen Kipp'schen Apparat (Fig. 16). Dazu giebt man käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Sobald das Wasserstoffsuperoxyd mit dem Chlorkalk in Berührung kommt, beginnt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung; schliesst man aber den Gashahn des Kipp'schen Apparates, so drängt das sich aufstauende Gas die Flüssigkeit fort und die Gasentwickelung hört so lange auf, bis das Gas wieder gebraucht wird.

Fig. 16.



Kipp'scher Apparat.

Sauerstoff aus Chlorkalk.

Auf noch billigere Weise lässt sich aus Chlorkalk mittelst einer Lösung von Kobalt- oder Kupfersalzen der verfügbare Sauerstoff katalytisch frei machen nach der Gleichung

$$CaCl_2O_2 = CaCl_2 + O_2.$$

Derartige Verfahren werden ab und zu in der Technik angewendet; aber die Entwickelung geht weniger lebhaft von statten, als bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Man muss die Reaction durch Erwärmen auf 70 bis 80° unterstützen und läuft dabei Gefahr, dass die Ausbeute durch Nebenreactionen eine erhebliche Einbusse erleidet.

Reiner Sauerstoff aus Luft.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Sauerstoffgases sind vorzugsweise solche Verfahren geeignet, welche von dem Luftsauerstoff als dem wohlfeilsten Materiale ausgehen. Eine Scheidung des Luftsauerstoffs vom Luftstickstoff lässt sich in sehr vollständigem Maasse auf chemischem Wege, in weniger vollständigem auf mechanischem Wege erreichen.

Chemische Verfahren.

Um auf chemischem Wege den Luftsauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man das Verfahren von Brin, welches auf der Thatsache beruht, dass Baryumoxyd, BaO, gasförmigen Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 550° unter Bildung von Baryumsuperoxyd, BaO, aufnimmt:

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2,$$

und dass dieser Process umkehrbar ist, indem bei 700° das Baryumsuperoxyd wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2.$$

Man befreit die Luft von Staub, Kohlendioxyd und Wasser und leitet sie unter einem Ueberdruck von ein bis zwei Atmosphären durch eiserne Retorten, in denen Baryumoxyd auf 700° erhitzt wird. Durch den kalten Luftstrom sinkt die Temperatur in den Retorten auf etwa 550° und der Sauerstoff der Luft wird aufgenommen, während der Luftstickstoff unverändert durch die Retorten hindurchgeht. Ist die Umwandlung des Baryumoxyds in Baryumsuperoxyd erfolgt, so stellt man den Luftstrom ab, wodurch

die Retorten wieder heisser werden und die Entwickelung reinen Sauerstoffs beginnt, welche man durch Erzeugung eines Vacuums von 50 bis 100 mm Quecksilberdruck unterstützt. Ist die Sauerstoffentwickelung beendet, so befindet sich in den Retorten wieder Baryumoxyd, welches aufs Neue in der angegebenen Weise durch Luft in das Superoxyd übergeführt werden kann.

Andere Verfahren zur chemischen Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft haben Tessié du Motay und neuerdings Kassner angegeben. Das erstere gründet sich auf die Eigenschaft des mangansauren Kaliums, im Wasserdampfstrome Sauerstoff abzugeben und beim Erhitzen im trockenen Luftstrome sich wieder durch Aufnahme von Luftsauerstoff zu regeneriren. Kassner geht dagegen vom bleisauren Kalk, $CaPbO_3$, aus, welcher beim Ueberleiten von Kohlensäure in der Hitze Sauerstoff entwickelt:

$$2\,CaPbO_3 + 2\,CO_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,PbO + O_2.$$

Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das entstandene Gemenge von Calciumcarbonat und Bleioxyd unter Kohlensäureentwickelung wieder in bleisauren Kalk zurück.

Mechanische Scheidung des Sauerstoffs vom Stickstoff durch Kautschukmembranen.

Zur mechanischen Scheidung des Luftsauerstoffs von dem begleitenden Stickstoff hat man Kautschukmembranen angewandt, und, da der Kautschuk für Sauerstoff durchlässiger ist als für Stickstoff, ein Gasgemisch erhalten, welches gegen 92 Proc. Sauerstoff enthielt. Auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser, namentlich in glycerinhaltigem Wasser, ist zur Reindarstellung des Luftsauerstoffs versucht worden, man erhält durch systematisches Einpressen von Luft in Wasser und mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens mit dem von der Flüssigkeit aufgenommenen, durch Absaugen wiedergewonnenen Gase in der That Sauerstoff, welcher nur noch 2 bis 3 Proc. Stickstoff enthält. Aber das Verfahren von Linde (s. unten den Abschnitt über Luft), die Luft zu verflüssigen und das Flüssigkeitsgemisch von Sauerstoff und Stickstoff der fractionirten Destillation zu unterwerfen, scheint den Vorzug zu verdienen.

durch Wasser

und durch fractionirte Destillation.

Versenden und Verwendung.

Sauerstoff kommt in nahtlos gezogenen Stahlcylindern in den Handel, die auf 250 Atmosphären Druck geprüft und unter 100 Atmosphären Druck gefüllt werden. Eine solche Sauerstoffbombe von z. B. 10 Liter Inhalt enthält demnach 1 cbm Sauerstoff. Die Verwendung des Sauerstoffs ist eine sehr vielseitige. Eingeathmet dient er als Heilmittel und als Belebungsmittel in allen Fällen, wo die Versorgung des Blutes mit Sauerstoff gestört worden war und zu befürchten ist, dass der geschwächte Organismus aus der gewöhnlichen atmosphärischen Luft nicht rasch genug sich mit Sauerstoff versorgen könnte, so benutzen ihn auch Luftschiffer als Belebungsmittel beim Aufsteigen in sehr bedeutende Höhen. In der Technik dient er [illegible] zur Erzeugung hoher Hitzegrade, da der pyrometrische [illegible] ist, wenn man brennbare Gase oder sonstige Brennmaterialien [illegible] gewöhnlicher Luft, unter Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrennt.

[illegible]

Bei allen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei allen Gasentwickelungen [illegible] zu sehen, dass die Apparate [illegible] des Apparates an einen an[illegible] Schläuchen von Kautschuk [illegible] vollkommen luftdichter [illegible] das Gas an den [illegible] der Mündung der Gas[illegible] daher nicht auf-

gesammelt werden. Den guten Verschluss erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Körke oder Kautschukstopfen, durch zweckmässige Anpassung der Kautschukröhren, oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwickelung selbst schreitet, ist es zweckmässig, sich von dem guten Verschlusse zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, dass man, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt und die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eingetaucht ist, das Gasentwickelungsgefäss ganz gelinde erwärmt. Schliesst der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmässiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgedehnt und dadurch zum Theil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmälig das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf und behält einen höheren Stand, da im Apparate durch Austreibung eines Theiles der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist. Treten bei gelindem Erwärmen der Entwickelungsgefässe aus der Gasleitungsröhre keine Gasblasen aus und bleibt nachher der Stand des Wassers ausserhalb und innerhalb der Gasleitungsröhre gleich, so schliesst der Apparat nicht und es muss nachgeholfen werden.

Aufbewahrung von Gasen.

Die gewöhnliche Aufbewahrung geringerer Gasvolumina, die bald verbraucht werden sollen, besteht bei Glascylindern in folgender Manipulation. Ist der auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende Glascylinder mit Gas gefüllt, so bringt man eine Untertasse oder eine flache Porcellanschale in die pneumatische Wanne, zieht den Cylinder, *ohne* ihn aus dem Wasser herauszuheben, von der Brücke weg, drückt ihn an die Untertasse, mit der Mündung nach abwärts an und hebt ihn so senkrecht aus dem Wasser der Wanne. Das in der Tasse zurückbleibende Wasser schliesst, wie Fig. 17 zeigt, die Mündung des Cylinders von der atmosphärischen Luft ab. Sind Flaschen mit Gas zu füllen und dasselbe aufzubewahren, so zieht man sie in dem Maasse, als sie gefüllt sind, von der Brücke der pneumatischen Wanne, ohne ihre Stellung zu ändern, verkorkt sie mit der Mündung nach unten unter Wasser, hebt sie hierauf heraus und stellt sie in Gefässe, welche so weit mit Wasser gefüllt und tief genug sind, um die Mündung von der Luft abzusperren. Fig. 18 macht die Art der Aufbewahrung von Gasen in Flaschen deutlich.


Fig. 17. Fig. 18.

Aufbewahrung von Gasen.

Gasometer.

Um grössere Gasvolumina, welche einige Zeit aufbewahrt werden sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem constanten Strome ausströmen lassen will, aufzusammeln, wendet man die sogenannten **Gasometer** oder richtiger **Gasbehälter** an. Eine sehr einfache, billige und zweckmässige Vorrichtung dieser Art ist in Fig. 19 (a. f. S.) abgebildet.

Dieser Gasbehälter besteht aus zwei oben offenen, mit Boden versehenen, cylindrischen Gefässen von Zink- oder Kupferblech, am besten lackirt, *A* und *B*, einem weiteren aufrecht stehenden *A* und einem engeren *B*, das, mit dem Boden nach oben gekehrt, in ersteres herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein unter rechtem Winkel gebogenes Rohr nach innen und nahe bis an den Boden des inneren Cylinders geht, sobald dieser seine tiefste Stellung erreicht hat. Ausserhalb des Cylinders communicirt das Rohr mit einem ebenfalls unter rechtem Winkel nach aufwärts gebogenen und durch einen Hahn verschliessbaren Rohre. Das nach aussen gehende untere Röhrenstück kann durch einen Stopfen *g* luftdicht verschlossen werden. Beim Gebrauche wird der Apparat durch Eingiessen von oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den geöffneten Hahn *c* entweicht. Wenn man alsdann das offene, nach aussen gehende untere Röhrenstück *g* mit dem Gasentwickelungsapparate verbindet, so wird sich allmälig der innere Cylinder in dem Maasse heben, als Gas in denselben eintritt. Zur Verminderung des Druckes ist damit noch ein sein Gewicht balancirendes Gegengewicht *b* verbunden. Je nachdem dieses später verringert oder entfernt, oder der Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas aus dem wieder geöffneten Hahne *c* mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen.

Fig. 19.



Gasometer.

Einen in den Laboratorien ebenfalls sehr gebräuchlichen Gasometer stellt Fig. 20 dar. Derselbe ist aus Kupfer oder wohl auch aus Zinkblech verfertigt und besteht aus einem cylindrischen Gefässe *B* und einem kleineren, oben offenen Cylinder *A*, welcher durch vier Stützen *c*, *c*, *a*, *b* getragen wird, von welchen zwei, nämlich *a* und *b*, hohl und mit Hähnen versehen sind. Die hohle Stütze oder Röhre *b* mündet in dem unteren Gefässe *B* unmittelbar an der oberen Wand, die Röhre *a* geht dagegen bis nahe an den Boden des Cylinders. Bei *e* befindet sich eine durch einen Hahn verschliessbare kurze horizontale Röhre, und bei *d* ein kurzes, aufwärts gebogenes Röhrenstück, welches durch eine Schraube luft- und wasserdicht verschlossen werden kann. Beim Gebrauche füllt man den Apparat mit Wasser an, indem man den Hahn *e* und die Schraube bei *d* schliesst, dagegen die Hähne *a* und *b* öffnet und in den oberen Cylinder Wasser giesst. Das Wasser geht durch die lange Röhre *a* in den unteren Cylinder, und die Luft entweicht durch die Röhre *b*. Man giesst fortwährend Wasser in den oberen

linder, bis der untere ganz damit angefüllt ist, und schliesst hierauf die ähne *a* und *b*. Soll der Gasometer mit Gas gefüllt werden, so nimmt man Schraube bei *d* ab und führt durch die Oeffnung die Gasleitungsröhre . Das Gas steigt in dem unteren Gefässe *B* auf und sammelt sich oben , während das Wasser aus dem kurzen Röhrenstück bei *d* ausfliesst. Die öhre *fg*, die sogenannte Wasserstandsröhre, welche oben und unten mit m unteren Cylinder *B* in Verbindung steht, dient dazu, die Menge des ngetretenen Gases zu erkennen, da in ihr (sie muss von Glas sein) die assersäule dieselbe Höhe hat, wie im Inneren des Gasometers. Ist der letztere it Gas gefüllt, so schliesst man die Schraube bei *d*. Will man aus diesem asometer Flaschen mit Gas füllen, so llt man dieselben mit Wasser, stellt mit der Mündung über die Röhre des oberen, ebenfalls mit Wasser füllten Cylinders und öffnet die Hähne und *b*; das Gas tritt in Blasen durch e Röhre *b* und sammelt sich in der asche an, während das durch die öhre *a* aus dem oberen in den unren Cylinder fliessende Wasser den aum des entwichenen Gases einmmt. Will man Gas in constantem rome aus dem Gasometer austreten ssen, so öffnet man, nachdem man n oberen Cylinder *A* mit Wasser nz gefüllt hat, die Hähne *a* und *e*, tritt hierauf das Wasser durch *a* in n unteren Cylinder, während das Gas i *e* in constantem Strome entweicht.

Fig. 20.



Gasometer.

Experimente mit Sauerstoffgas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs brennenden Körpern und die bei erbrennung im Sauerstoffe stattfinnden glänzenden Lichterscheinungen zeigen, stellt man zweckmässig lgende Versuche an.

Man bringt ein an einem umebogenen Drahte, Fig. 21 (a. f. S.), efestigtes Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, ieht es wieder heraus, bläst es aus und führt es rasch in die Flasche zurück, o es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch ann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Aehnlich verhält ch ein glimmender Holzspan.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt an auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in ne mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas chwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, ndet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in tzterem beständig sanft auf und ab bewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man am zweckmässigsten in r Art vor, dass man in das Löffelchen ein nicht zu grosses Stück vorher

gut abgetrockneten Phosphors und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch muss man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst gross wählen; thut man das nicht oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 22.

Fig. 21.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen. Man windet eine ausgeglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in eine Holz- oder Guttaperchaplatte, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmässig noch so viel Wasser gelassen hat, dass es den Boden derselben etwa 13 mm hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 23.

Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zersprengen; aus diesem Grunde lässt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen, indem man das aus einem Ansatzrohre

Fig. 22. Fig. 23.



Verbrennungen im Sauerstoff.

bei e (Fig 24) ausströmende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeist- oder Gaslampe leitet, und in diese eine Stahluhrfeder oder einen Eisendraht bringt, oder indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Löthrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasometer Sauerstoffgas gerade in dieselbe strömen lässt und rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Bei Weitem am brillantesten lässt sich aber die Verbrennung des Eisens mittelst der sogleich zu beschreibenden Mitscherlich'schen Lampe bewerkstelligen.

Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme

durch das Löthrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein Bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstromes einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, dass der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches benutzt man das Gasometer mit der in Fig. 24 abgebildeten Vorrichtung, noch besser aber die Mitscherlich'sche Lampe.

Mitscherlich's Lampe.

Dieselbe besteht, wie aus Fig. 25 (a. f. S.) ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*, am zweckmässigsten aus Messing verfertigt, deren Dochthülse ziemlich weit und mit einem lose besponnenen Baumwollenfaden-Docht versehen ist. Am Boden besitzt die Lampe eine Oeffnung, durch welche ein im rechten Winkel gebogenes, ziemlich enges Messingrohr *a c* geht, welches mit dem einen sich erweiternden Ende *a* durch den hölzernen Fuss *B* nach aussen mündet, während der aufwärts gerichtete, in eine feine Canüle endigende Theil desselben genau in die Mitte des Dochtes, und zwar bis in das obere Ende desselben reicht und ringsum von demselben umgeben ist. Seitlich hat die Lampe ebenfalls eine Oeffnung, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes die Röhre *d* gepasst ist. Der Zweck dieser Röhre ist, der Luft bei der vermehrten Hitze einen Ausweg zu verschaffen, weil sie sonst leicht den Weingeist durch den Cylinder, der den Docht umgiebt, herauspressen würde. Durch die Oeffnung *d* kann auch die Lampe mit Weingeist gefüllt werden.

Fig. 24.



Stichflamme mit Sauerstoff.

Beim Gebrauche füllt man die Lampe mit Weingeist und verbindet die nach aussen mündende Röhre *a'* mit einer mit Sauerstoff gefüllten Blase, an die ein mit einem Hahne versehenes Messingrohr gepasst ist, oder mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer. Zündet man nun den Docht an und lässt aus dem Gasometer oder der Blase, indem man bei geöffnetem Hahne auf letztere drückt, Sauerstoff in die Flamme strömen, so wird die Temperatur der letzteren so hoch gesteigert, dass ein in dieselbe gehaltener Platindraht wie Wachs schmilzt und selbst unter Funkensprühen zu verbrennen beginnt, dass ferner Quarzsplitter in Fäden gezogen werden können, und ein Stück sehr fein zugespitzter Kreide, mit der Spitze in die Flamme gehalten, mit einem dem Auge kaum erträglichen weissen, der Sonne ähnlichen Lichte erglüht.

Bringt man in die Flamme der **Mitscherlich**'schen Lampe eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weissglühende Eisen weit umhergeschleudert wird.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoffe zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsproducte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so lässt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden Körper verhalten sich viele andere. Wenn man dagegen Phosphor im Sauerstoffgase verbrennt, so entsteht dabei ein Körper: Phosphorpentoxyd, welches keineswegs gasförmig, sondern starr ist; allein da die Gefässe, in welchen man die Verbrennung des Phosphors gewöhnlich vornimmt, wenn man das Experiment in der weiter oben beschriebenen Weise ausführt, von der Füllung des Gases her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich das gebildete Verbrennungsproduct der Wahrnehmung, weil es sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuches aber lässt sich die Bildung des starren Phosphorpentoxydes durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porcellanteller stelle man ein kleines trockenes Porcellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde diesen an und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man das Phosphorpentoxyd: das Verbrennungsproduct, sich in Gestalt von weissen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendigt und man nimmt die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weissen, schneeähnlichen Masse: dem Phosphorpentoxyd, bedeckt, das wegen seiner grossen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfliesst. Fig. 26 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 25.



Mitscherlich's Lampe.

Fig. 26.



Phosphorverbrennung.

Dass übrigens auch da, wo dem Laien der brennende Körper zu verschwinden scheint, wie z. B. bei dem Brennen einer Kerze, eine Gewichts-

zunahme stattfindet, lässt sich in nachstehender, von **Kolbe** angegebener Weise sehr anschaulich darthun:

a, Fig. 27, ist ein Glascylinder einer gewöhnlichen **Argand**'schen Lampe. Das darin befindliche, 7 cm lange Kerzenstück steckt auf einem Dorn in der Mitte eines Drahtringes, welcher sich mittelst einer federnden Vorrichtung von unten in den Cylinder leicht einführen lässt, und ist von einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette umgeben, um herabtropfendes Wachs aufzunehmen. In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Kautschukstopfens ein gebogenes, in die U-Röhre *b* mündendes Schenkelrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Kautschukstopfens sind zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht über einander liegenden Löchern

Fig. 27.



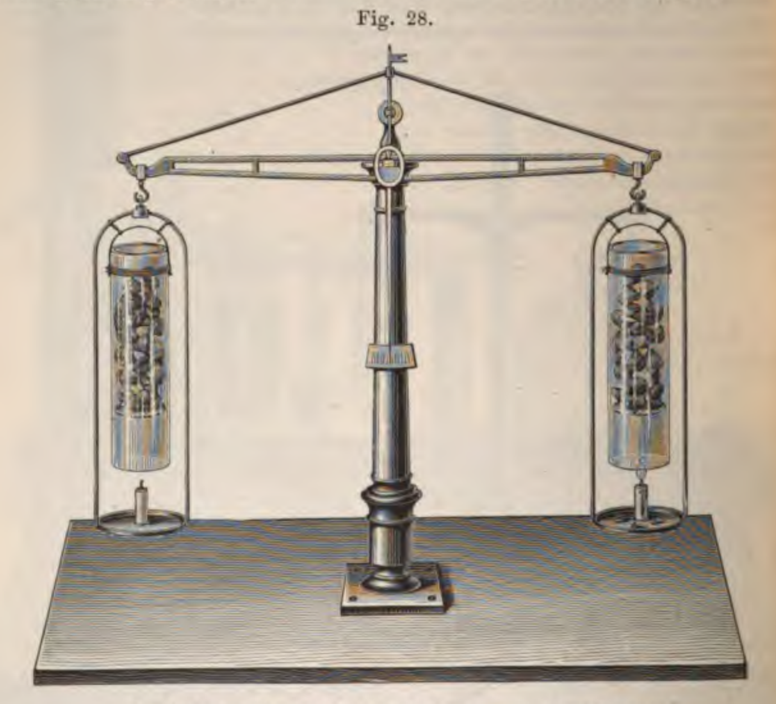
Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

federnd in den Glascylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme zu schützen. Die U-Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; sie steht in luftdichter Verbindung mit dem nicht zu concentrirtes Barytwasser enthaltenden Kölbchen *c*, und dieses mit den zwei dicht an einander liegenden U-Röhren *d* und *e*, welche Natronkalk enthalten; *c* und *d e* dienen zur Sichtbarmachung und Absorption der gebildeten Kohlensäure. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der an der hölzernen

Säule *P* befestigten Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei *g* mittelst eines eingeschalteten Glasröhrenstückes durch eine Klammer so festgehalten, dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauches den Wagebalken mit belastet.

Der so zusammengesetzte Apparat, der an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt ist, wird mittelst dieses Glasarmes, wie die Abbildung versinnlicht, an dem Wagebalken einer gewöhnlichen chemischen Wage, welche bei dieser Belastung noch 0,1 g anzeigt, aufgehängt und tarirt. Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, wird der Hahn der Wasserluftpumpe (oder auch wohl eines Aspirators) geöffnet, darauf die mit dem Drahtringe vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet und wieder in den Cylinder

Fig. 28.



Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze.

eingeführt. Alsbald sieht man in *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Barytwasser in *c* milchig werden und den die Kerze tragenden Wagebalken sich mehr und mehr senken. Nach einer viertel Stunde ist er gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Wage aufstösst. Soll jedoch dieses schöne Experiment gelingen, so muss man dasselbe genau abprobiren und namentlich den Luftstrom so reguliren, dass das Kerzchen nicht russt, aber auch nicht in Folge zu raschen Durchströmens der kalten Luft erlischt.

In viel bequemerer Weise kann man nach dem Vorgange Victor Meyer's[1]) die Gewichtszunahme bei der Verbrennung in der Weise zeigen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, **9**, 1666.

es die beistehende Fig. 28 verdeutlicht. Ein Stück Stearinkerze von 45 mm Länge steht auf der Wagschale; über der Kerze hängt, mittelst tes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher rner Gaslampencylinder von 210 bis 230 mm Höhe und 45 bis 50 mm , so dass nur der obere Theil der Kerzenflamme in denselben hinein- Etwa 50 bis 60 mm über der unteren Oeffnung des Cylinders befindet in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Theil des ders wird mit einigen grossen, derben Stücken festen Aetznatrons locker lt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze ündet, so erfolgt die Verbrennung ebenso leicht und ruhig, wie an Luft, und schon nach wenigen Minuten sinkt die Schale, auf welcher Verbrennung stattfindet. Nach sechs Minuten beträgt die Gewichts- hme 1 g, nach einer halben Stunde mehr als 3 g. Will man dem Ein- e begegnen, dass die Gewichtszunahme etwa durch eine vom Aetznatron übte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, so man, wie unsere Figur zeigt, auf die andere Wagschale genau die iche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unentzündet lassen. Der g des Versuches bleibt der nämliche, gleichgültig, ob man einfach durch lie andere Wagschale gelegte Gewichtsstücke (Tara) das Gleichgewicht stellt, oder ob man beide Wagschalen mit gleichen Apparaten belastet

Ozon. Activer Sauerstoff, O_3.

Moleculargewicht: $O_3 = 47,64$. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): fähr 24. Gasdichte (atmosphärische Luft = 1): 1,66. Siedepunkt: — 106°.

Stellt man Sauerstoffgas durch Zersetzung von Wasser mit Hülfe elektrischen Stromes dar, oder lässt man durch Sauerstoffgas viele rische Funken schlagen, so gewinnt das Gas einen eigenthüm- n Geruch, der demjenigen nach verbranntem Schwefel (Schwefel- yd) ähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer allotropen ification des Sauerstoffs her, welche dem in der angegebenen e gewonnenen Sauerstoffgase in sehr geringer Menge beigemengt Diese Modification des Sauerstoffs hat von ihrem Entdecker önbein wegen ihres durchdringenden Geruches den Namen Ozon ten (vom Griechischen ὄζω, *ozo*, ich rieche).

Vorkommen. Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon sind in der atmo- rischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist meist gering, sehr schwankend, und, wie es scheint, von Jahreszeit, peratur, elektrischer Spannung, Zustand der Bodenoberfläche und ren Momenten abhängig.

Man kann gewöhnlichen Sauerstoff oder auch wohl atmosphärische mit den wirksamsten Ozonisationsmitteln behandeln, und immer nur eine relativ geringe Menge von Sauerstoff in Ozon verwandelt Wenn Sauerstoff so stark wie möglich ozonisirt ist, enthält er ünstigsten Falle 5,6 Proc. dieses Körpers.

Die Bildungsweisen des Ozons sind sehr mannigfach; es kann ich das Ozon auf elektrischem, auf elektrolytischem und

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege

auf **chemischem Wege** erzeugt werden. Lässt man durch reines Sauerstoffgas zahlreiche elektrische Funken schlagen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons. Eine viel kräftigere Wirkung erzielt man aber, wenn man den Inductionsstrom unter starker Spannung durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft ohne Funkenentladung gehen lässt, um alle starke Licht- und Wärmeentwickelung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden (Siemens' Ozonisationsröhre, v. Babo'scher Apparat). Auf **elektrolytischem Wege** bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittelst eines galvanischen Stromes; das am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Auf **chemischem Wege** endlich erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat mit kalter concentrirter Schwefelsäure verreibt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen, sowie bei der massenhaften Wasserverdunstung, wie sie an den Seeküsten, Gradirhäusern, in Wäldern etc. vor sich geht. Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Oele, haben ferner die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, **namentlich unter dem Einflusse des Lichtes**, sich mit Sauerstoff zu beladen und ihn theilweise in Ozon zu verwandeln. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen alle charakteristischen Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor.

[illegible]

In reinem Zustande lässt sich das Ozon nur durch Anwendung grosser Kälte aus ozonhaltigem Sauerstoff darstellen. Leitet man solchen ozonhaltigen Sauerstoff durch ein U-förmiges Röhrchen, welches durch siedenden Sauerstoff auf — 184° abgekühlt ist, so verdichtet sich das Ozon zu einer intensiv blauen Flüssigkeit, welche viel höher als der Sauerstoff, nämlich bei — 106°, siedet. Im Gaszustande geht das Ozon allmälig wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, hat auch in Gasform eine schwach blaue Farbe und ist in Wasser wahrscheinlich noch viel schwerer löslich als Sauerstoff. Da es aber auf das Wasser allmälig unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 einwirkt, so erhält Wasser, welches man längere Zeit mit Ozon in Berührung lässt, oxydirende Eigenschaften, die wohl zu der sehr verbreiteten, aber irrigen Ansicht Veranlassung gegeben haben, dass das Ozon wasserlöslich sei und dass sich ein Ozonwasser mit besonders bleichkräftigen und antiseptischen Eigenschaften herstellen lasse. Dagegen ist das Ozon merkwürdigerweise in einigen organischen Flüssigkeiten, namentlich in ätherischen

[illegible]u. löslich; so nimmt z. B. Terpentinöl oder Zimmtöl, wenn man [illegible]haltigen Sauerstoff durch diese Flüssigkeiten leitet, das Ozon auf [illegible]ter Bildung einer kräftig oxydirenden Lösung.

Das Moleculargewicht des Ozons ist aus der Gasdichte und auch nach der Methode von Bunsen (S. 68) ermittelt worden. Es hat sich dabei ergeben, dass das Ozon die $1\frac{1}{2}$fache Dichtigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs besitzt und daher nach der Formel O_3 zusammengesetzt ist. Dem entsprechend nimmt das Volumen des Sauerstoffs ab, wenn man ihn durch elektrische Entladung theilweise in Ozon verwandelt, und umgekehrt werden aus einem Liter Ozongas durch Erhitzung $1\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoffgas. Wirkt dagegen das Ozongas sauerstoffabgebend auf feste oder flüssige Körper ein, so tritt keine Volumveränderung ein; ein Drittel des im Ozon enthaltenen Sauerstoffgewichtes, d. h. also nur ein Atom O aus jedem Molecül O_3 ist wirksam, und es hinterbleibt ein Molecül inactiver Sauerstoff O_2. Eine Volumveränderung kann also nicht stattfinden, da die Anzahl der Gasmolecüle die gleiche bleibt.

Viele organische Körper werden von Ozon sehr energisch oxydirt. Es ist daher das Ozon ein kräftiges Bleichmittel: selbst solche organische Farbstoffe, welche als sehr beständig gelten, wie z. B. Indigo, werden durch Ozon rasch entfärbt. Dagegen entsteht aus Guajakharz durch Ozon ein eigenthümlicher blauer Körper; Guajaktinctur ist daher ein Reagens auf Ozon.

Ozon reizt, in concentrirter Form eingeathmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist giftig und tödtet kleinere Thiere rasch; vor Allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dass es das energischste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung energisch oxydirend und führt die meisten Körper in die höchsten Oxydationsstufen über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorpentoxyd, Arsen in Arsenpentoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Blei, Ammoniak in salpetersaures Ammonium u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dass mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs Tiefste bläut. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen sind das empfindlichste Reagens auf Ozon, welches aber in allen jenen Fällen unanwendbar ist, wo andere Jod aus Jodkalium abscheidende Substanzen zugegen sind.

Ozon wirkt bei gewöhnlicher Temperatur energisch oxydirend.

Zur sicheren Erkennung geringer Mengen von Ozon dient ganz allein die Schwärzung eines blanken Silberbleches, welche zwar von

manchen reducirenden Gasen, aber ausser von Ozon von keinem anderen oxydirenden Gase bewirkt wird. Die anderen angeführten Eigenschaften theilt das Ozon mit dem Wasserstoffsuperoxyd und zum Theil auch mit anderen Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, salpetriger Säure u. a. m.

Was die Constitution des Ozons anbetrifft, so ist dieses Gas vermuthlich am nächsten dem Schwefeldioxyd verwandt, welches ebenfalls ein aus drei Atomen bestehendes Molecül besitzt und im Geruch dem Ozon täuschend ähnlich ist. Demnach hätten wir im Ozon ein vierwerthiges Sauerstoffatom anzunehmen, welches mit zwei zweiwerthigen Sauerstoffatomen verbunden ist, entsprechend der Formel O=O=O.

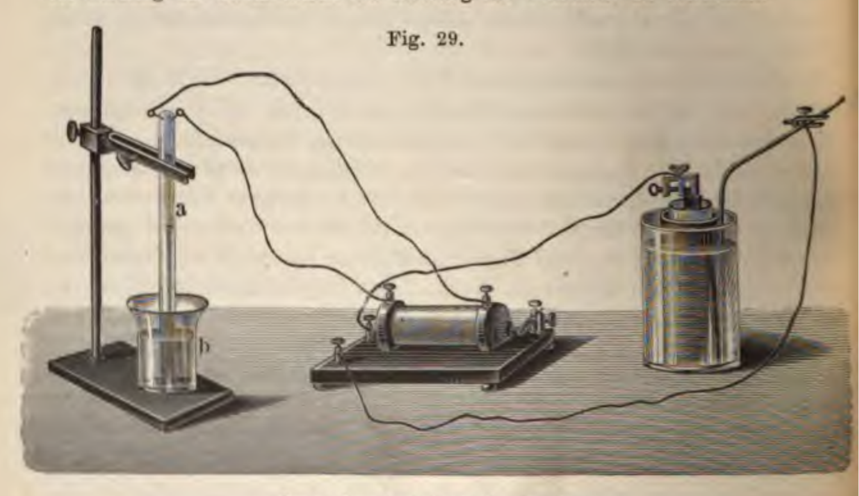
Chemische Technik und Experimente.

Bildung des Ozons: a) auf elektrischem Wege.

Die Bildung des Ozons auf elektrischem Wege erläutert man durch nachstehende Versuche (Fig. 29 und 30).

Das mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerrohr *a* enthält Sauerstoffgas, über verdünntem Jodkaliumstärkekleister in *b* abgesperrt. Man verbindet nun die beiden Drähte mit einem kräftigen Inductionsapparate und lässt Funken durchschlagen. Sehr bald giebt sich die Bildung des Ozons durch die Bläuung der Jodstärke zu erkennen.

Fig. 29.



Ozon durch elektrische Funken.

Viel stärkere Ozonisation erhält man unter Anwendung der Siemens'schen Inductionsröhre. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus zwei concentrischen Glasröhren mit Stanniolbelegung der inneren Röhre an der inneren, der äusseren an der äusseren Wand. Die innere Röhre ist an einem Ende geschlossen und so in die äussere Röhre eingeschmolzen, dass ein Zwischenraum bleibt. Die äussere Röhre hat ein Ansatzrohr an einem, und ein ähnliches an dem anderen Ende. Durch das eine wird Sauerstoff oder atmo-

che Luft in die Röhre eingeleitet, durch das andere entweicht der stoff oder die Luft stark ozonisirt, wenn man die Drahtenden einer gen Inductionsrolle mit dem Stanniolbeleg der beiden Röhren in leitende ndung bringt. Die Ozonisation erfolgt hier durch die sogenannte stille dung (ohne Funkenbildung). Aehnliche, auf dem gleichen Principe nde Apparate haben v. Babo, Wills (Ber. d. d. chem. Ges. VI, 769) und zeau construirt.

Fügt man, wie es in Fig. 30 versinnlicht ist, an die Siemens'sche In- onsröhre A eine kleine Flasche C, zur Hälfte mit dünnem Jodkalium- ekleister gefüllt, und verbindet diese mit einer als Aspirator wirkenden Bunsen'schen oder Finkener'schen Pumpe D, so wird durch das Ansatz- rohr b Luft durchgesaugt, welche, wenn die leitende Verbindung mit der Inductionsrolle B hergestellt ist, durch das Ansatzrohr a der Siemens'schen Röhre stark ozonisirt entweicht und den Jodkaliumstärkekleister sofort auf das Tiefste bläut. Entfernt man die Flasche, so entweicht die ozonisirte Luft nach aussen und giebt sich durch sehr starken Ozongeruch zu erkennen. Wendet man statt Luft Sauerstoff an, so verbindet man das Ansatzrohr a mit einem Sauerstoffgasometer, leitet

'ig. 30.



Ozon durch stille Entladung.

auerstoff durch die Röhre und lässt den ozonisirten entweder durch das tzrohr b in die Luft entweichen oder lässt ihn durch die Flasche mit em Jodkaliumstärkekleister streichen; in diesem Falle ist die Wirkung lich noch stärker.

b) auf elektrolytischem Wege.

Zur Erläuterung der Bildung des Ozons auf elektrolytischem Wege t sich der Buff'sche Wasserzersetzungsapparat (siehe unten bei Wasser- . Man elektrolysirt mittelst dieses Apparates stark mit Schwefelsäure äuertes Wasser (1 Theil Schwefelsäure auf 16 Theile Wasser) und lässt n der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Oeffnung des fenden Hahnes austreten. Es riecht sehr stark nach Ozon und bläut arüber gehaltenes Ozonometer augenblicklich.

Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektro- abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platin- ndrähten als Elektroden (Methode von Soret: Compt. rend. LVI, 390).

β) auf chemischem Wege.

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft auf **chemischem** Wege möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 31 abgebildeten Form, von weissem Glase und etwa 40 Liter Capacität, bringt man ein Paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung des Ballons lose mit einem Stopfen und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird. Eine bessere Ausbeute an Ozon erhält man, wenn man bei diesem Versuche an Stelle von reinem Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet. Für Vorlesungen mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleihydroxyd bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, Guajaktinctur gebläut, ein feuchtes, blankes Silberblech bedeckt sich allmälig mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch erfordert einige Zeit).

Fig. 31.



Ballon zur Ozondarstellung mittelst Phosphor.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöls auf, — welches man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt, und daran erkennt, dass solches Oel die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht —, so bläut sich die Guajaktinctur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung (Hämoglobin) zufügt. Ozonisirtes Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von rothen Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Aehnlich verhalten sich ozonisirter Aether und Bittermandelöl.

Die zuletzt beschriebenen Versuche gehören einem sehr schwierigen Gebiete an, das noch vieles Räthselhafte in sich birgt. Auch der gewöhnliche Sauerstoff vermag im Sonnenlichte ähnliche Wirkungen wie Ozon auszuüben, und **van't Hoff** hat aus Versuchen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, geschlossen, dass ein wenngleich sehr minimaler Theil der Sauerstoffmolecüle sich in dissociirtem Zustande befindet.

Ueber das **Spectrum** des Sauerstoffs siehe Tafel I (bei Helium).

Wasserstoff. Hydrogenium.

Zeichen: H. Atomgewicht H = 1. Moleculargewicht H_2 = 2. Specifisches Gewicht (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) = 1. Dichte (atmosphärische Luft = 1): 0,069 56. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand (760 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau) wiegt 1 Krith = 0,089 95 g. — Einwerthig.

Vorkommen im Weltraume.

Der Wasserstoff ist anscheinend der verbreitetste Grundstoff auf der ganzen Welt. Sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf unsere Sonne und das dazu gehörige Planetensystem, sondern auch auf jeden Fixstern; in jedem Nebelflecke, dessen Licht man spectralanalytisch untersuchen konnte, hat sich die Anwesenheit von Wasserstoff feststellen lassen.

Irdisches Vorkommen im freien und im gebundenen Zustande.

Wenn in den Kalisalzbergwerken von Stassfurt Klüfte im Karnallit angeschlagen werden, so entströmt diesen, bisweilen unter recht starkem Drucke, ein fast reines Wasserstoffgas. Solche Vorkommen von Wasserstoff im freien Zustande[1]) sind aber recht selten; die Hauptmenge des auf unserer Erdrinde vorkommenden Wasserstoffs findet sich im gebundenen Zustande. Das Wasser enthält davon 11,19 Proc., alle thierischen und pflanzlichen Stoffe haben Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil, und selbst in die Zusammensetzung der festen, unverwitterten Felsarten geht der Wasserstoff mit 0,1 bis 0,3 Proc. ein. Von dem Vorkommen im Wasser ist die Bezeichnung Hydrogenium (vom griechischen ὕδωρ, *hydor*, Wasser, und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge) und ebenso der deutsche Name Wasserstoff abgeleitet.

Die oben angegebenen Gewichtsprocente, mit denen der Wasserstoff in die Zusammensetzung der verbreitetsten irdischen Verbindungen eingeht, sind ja an sich nicht sehr hoch, gewinnen aber erheblich an Bedeutung, wenn man die grosse Leichtigkeit des Wasserstoffs — 1 g Wasserstoff nimmt den Raum von über 11 Litern ein — in Rücksicht zieht. Wir werden offenbar ein richtigeres Bild gewinnen, wenn wir die von F. W. Clarke angegebenen Procentzahlen über die Häufigkeit der Elemente auf unserer Erdrinde (S. 56) durch die Atomgewichte dividiren. Die so erhaltenen Zahlen sagen etwas über die Häufigkeit der verschiedenartigen Atome auf unserer Erdkruste aus. Setzen wir die Anzahl der Wasserstoffatome = 100, so gewinnen wir folgende Tabelle:

[1]) In weniger reinem Zustande erhält man Wasserstoff z. B. aus dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka und aus dem Meteoreisen von Lenarto; auch die Gase der Vulcane und Fumarolen, sowie die durch Gährung von Cellulose bei Luftabschluss (z. B. auf dem Boden der Seen) gebildeten Gase enthalten Wasserstoff. Neben Kohlenwasserstoffen findet sich Wasserstoff auch in den Gasquellen der Erdölgebiete der alten und der neuen Welt.

Relative Anzahl der Atome.

O	333,2	Fe	9,7	P	0,31
H	100	Ca	9,4	N	0,15
Si	96,1	K	6,08	S	0,13
Al	28,6	C	1,87	Mn	0,12
Mg	11,1	Ti	0,64	Ba	0,02
Na	10,5	Cl	0,45	Cr	0,02

In dieser Zusammenstellung erscheint das Wasserstoffatom als derjenige Baustein unserer Erdrinde, welcher nächst dem Sauerstoffatome in grösster Zahl zum Aufbau der irdischen Körper gedient hat.

Entdeckung.

Dass sich durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren eine brennbare Luftart entwickelt, war schon einem Zeitgenossen von Luther, dem berühmten aber marktschreierischen Naturforscher und Kraftmenschen Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493 bis 1541) bekannt, nur verwechselte man in der Folge diese Luftart, welche Wasserstoff war, sehr oft mit anderen brennbaren Gasen. Der englische Physiker Cavendish (1731 bis 1810) erkannte im Jahre 1766 das Wasserstoffgas als eine besondere Luftart und stellte seine Grundeigenschaften fest.

Bildung und Darstellung.

Wasserstoff bildet sich aus dem Wasser durch Einwirkung sehr vieler Metalle. Die Alkalimetalle reagiren mit Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich lebhaft unter Bildung von Alkalihydroxyd und Entwickelung von Wasserstoffgas. So entsteht z. B. aus Natriummetall und Wasser Aetznatron neben Wasserstoff:

$$2\,HOH + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2.$$

Aehnlich verhalten sich die meisten Erdalkali- und Erdmetalle, aber bei diesen ist die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur schon träger und mehr von bestimmten Bedingungen abhängig. Viele schwere Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Nickel, zersetzen das Wasser in der Kälte nur im Zustande sehr feiner Vertheilung und auch dann nur langsam, wirken dagegen bei Glühhitze zum Theil sehr lebhaft auf überhitzten Wasserdampf ein unter Bildung von Oxyden und Entwickelung von Wasserstoff:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2.$$

Auch der Kohlenstoff zersetzt bei voller Glühhitze das Wasser; diese Thatsache ist von ausserordentlicher Bedeutung, weil sie gestattet, die Gesammtmasse der festen Kohle in ein gasförmiges Brennmaterial zu verwandeln, dessen Energie viel leichter transportfähig erscheint.

Die genannten Schwermetalle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Darstellung von Wasserstoff dienen, wenn man verdünnte Säuren auf sie einwirken lässt. So liefert Eisen mit verdünnter Schwefelsäure Eisenvitriol und Wasserstoff:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Einige Grundstoffe, z. B. Beryllium, Silicium, Bor, Aluminium, Zink (auch Eisen in fein vertheiltem Zustande), liefern mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalihydroxyden Wasserstoff:

$$2\,Al + 6\,NaOH = 2\,Al(ONa)_3 + 3\,H_2.$$

Elektrolytischer Wasserstoff.

Sehr reiner Wasserstoff entwickelt sich, wenn man einen elektrischen Strom durch die wässerige Lösung einer Säure leitet, an der Kathode, d. h. an der Austrittsstelle des positiven Stromes. Man bezeichnet nämlich, die fliessende Elektricität mit dem thalwärts sich bewegenden Flusse vergleichend, die Eintrittsstelle des Stromes als obere Strecke oder Anode (vom griechischen ἀνά, *ana*, oben, und ὁδός, *hodos*, der Weg) und die Austrittsstelle des Stromes als untere Strecke oder Kathode (vom griechischen κατά, *kata*, unten, und ὁδός). Statt einer Säure kann man auch ein beliebiges Alkalisalz nehmen.

Anode und Kathode.

Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs.

Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, das leichteste aller Gase, etwa 14½ mal leichter als die atmosphärische Luft, 16 mal leichter als Sauerstoffgas, 240 000 mal leichter als Platin (vergl. S. 17 und 22). Der Wasserstoff ist farblos und im ganz reinen Zustande geruch- und geschmacklos, lässt sich daher ohne Weiteres durch das Aussehen weder vom Sauerstoff noch von der atmosphärischen Luft unterscheiden. Zu dieser Unterscheidung kann man ausser dem specifischen Gewichte aber auch das Lichtbrechungsvermögen heranziehen, welches beim Wasserstoff 6½ mal grösser ist, als bei der atmosphärischen Luft. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist sehr gering: 1 Liter Wasser von 14° ist im Stande, 19 ccm Wasserstoff aufzunehmen.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist, auf Luft bezogen, 0,069 561 3, auf Wasser bezogen aber 0,000 089 947.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen stösst an und für sich auf sehr erhebliche Schwierigkeiten, die sich bei einem so ausnehmend leichten und flüchtigen Gase, wie es der Wasserstoff ist, noch in solchem Maasse vermehren, dass man noch vor wenigen Jahren sich mit Annäherungswerthen von geringer Genauigkeit begnügen musste. In letzter Zeit haben sich indess eine Reihe hervorragender Physiker mit dieser Aufgabe so eingehend beschäftigt, und sind dabei, trotzdem sie nach ganz verschiedenen Methoden arbeiteten, zu so übereinstimmenden Resultaten gelangt, dass die Frage nach dem specifischen Gewichte des Wasserstoffs als gelöst zu betrachten ist. Thomson, der das Volumen der aus gewogenen Metallmengen entwickelten Wasserstoffmengen bestimmte, fand, dass 1 g Wasserstoff einen Raum von 11,117 6 Litern einnimmt, dass die Dichte, auf atmosphärische Luft bezogen, 0,069 561 3 beträgt, und dass das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei Normaldruck und Normaltemperatur 0,089 947 ist. Diesen Zahlen dürfen wir wohl eine hervorragende Genauigkeit beimessen; wie ungenügend dagegen ältere Bestimmungen waren, geht daraus hervor, dass man bis vor kurzer Zeit das Krith

(vergl. S. 12), welches nun zu 0,089 947 ermittelt ist, zu 0,089 6 oder gar nur 0,089 55 annahm. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasserstoff beträgt 0,000 089 947 *g*, so dass also das specifische Gewicht dieses Gases, auf Wasser bezogen, ebenfalls 0,000 089 947 beträgt.

Es ist abhängig vom Barometerstande, der seinerseits wieder unter verschiedenen Breitengraden trotz gleichen Luftdrucks abweichende Werthe annimmt.

Die Ausdrücke Normaldruck und Normaltemperatur im vorigen Absatze bedürfen noch einer näheren Erläuterung. Als Normaltemperatur gilt die Temperatur des schmelzenden Eises, 0°, und nicht nur das Volumen eines Gases, sondern auch die Angaben des Barometers werden dadurch beeinflusst, wenn man bei höherer Temperatur beobachtet; denn auch das Quecksilber wird durch die Ausdehnung leichter, und eine *warme* Quecksilbersäule von 760 mm Höhe ist nicht mehr Normaldruck, sondern nur eine 760 mm hohe Quecksilbersäule von der Temperatur 0°. Aber selbst bei Innehaltung dieser Normaltemperatur übt eine solche Quecksilbersäule nicht an allen Punkten der Erdoberfläche den gleichen Druck aus, weil die Anziehungskraft der Erde sowohl in Folge der Abplattung der Erdkugel, als auch in Folge der Centrifugalkraft nicht überall die gleiche ist. So ist man daher übereingekommen, den 45. Breitengrad als Normalbreite für den Barometerstand anzusehen. Für Deutschland wiegt im Meeresniveau 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck bereits etwas über 0,09 g, aber da mit der Erhebung über das Meeresniveau die Anziehungskraft wieder abnimmt, so sind wir, wenigstens was Mitteldeutschland anbetrifft, in der glücklichen Lage, dass diese Correcturen der Gasgewichte auf den Normalbreitengrad sich zum grossen Theile gegenseitig aufheben und daher nur sehr kleine Werthe ausmachen. So entspricht z. B., wenn wir die mitteldeutsche Stadt Halle a. S. betrachten, ein hallischer Barometerstand von 760 mm einem Barometerstande von 760,43 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau.

Das Wasserstoffmolecül H_2 ist, obwohl doppelt so schwer als das Wasserstoffatom, doch noch das leichteste aller bekannten Molecüle; auch das Heliummolecül He = 4, welches ihm in dieser Beziehung am nächsten kommt, ist noch einmal so schwer als das Wasserstoffmolecül H_2 = 2. Damit hängt die ausserordentliche Leichtbeweglichkeit des Wasserstoffgases zusammen, welches durch die feinsten Ritzen oder Poren sehr rasch ausströmt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist viermal so gross als diejenige des Sauerstoffs, da die Ausströmungszeiten sich verhalten wie die Wurzeln aus den Dichten, also in diesem Falle wie $\sqrt{1} : \sqrt{16}$ oder wie 1 : 4 (vgl. S. 39 u. 68). Wasserstoff lässt sich daher auch nicht in porösen Gefässen aufbewahren, wohl aber recht gut in Ballons oder Säcken aus Kautschuk, denn die Diffusion durch Kautschuk folgt ganz anderen Gesetzen, als die Durchlässigkeit poröser Materialien. Die Diffusion durch Kautschuk ist abhängig von der Löslichkeit der Gase in der Kautschukmasse, und diese ist bei Wasserstoff nur mässig und bei Stickstoff viel geringer, als z. B. für Sauerstoff (vgl. oben S. 102) oder für Kohlendioxyd.

...on Moleculargeschwindigkeit, welche
...gegen 1900 m in der Secunde
...erstoffgas natürlich noch viel
...ier Temperatur durch Druck
...ebenfalls ein permanentes
...ersuche von Andrews, welcher
...Volumens zusammenpresste, so-
...der es einem Drucke von nahezu
... Wasserstoff in flüssiger Form zu
...peratur durch Verdampfung flüssigen
... 220° unter Null zu erniedrigen und
... 200 Atmosphären anzuwenden, um durch
...Druckes noch die Expansionskälte des so
... Gases für die Verflüssigung nutzbar zu
...ki, der zum ersten Male flüssigen Wasserstoff
... in Händen hatte, liegt die Siedetemperatur
... Atmosphärendruck bei — 243,5°, also nur
...ten Nullpunkte entfernt.
...sserstoff ist durchsichtig, farblos und dünnflüssig.
...mperatur liegt nur 9° oberhalb der Siedetempe-
...234,5°: diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass
...ung des Wasserstoffs auch den Forschern noch miss-
... der Verflüssigung des Sauerstoffs entgegenstehenden
... bereits überwunden hatten. Man würde aber völlig
...wenn man aus den von Andrews und Natterer bei
... Temperatur vergeblich verwendeten hohen Drucken den
...en wollte, dass auch unterhalb der kritischen Temperatur
... des Wasserstoffs eine ungewöhnlich hohe sei. Im Gegen-
...zt der Wasserstoff von allen bekannten Körpern den niedrig-
...tischen Druck: die Tension beträgt beim kritischen Punkte
...osphären, und sinkt von da an mit abnehmender Temperatur
...hnell, dass sie bei — 243,5° nicht mehr grösser ist, als der
...osphärendruck.

Der gasförmige Wasserstoff ist im Allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur recht wenig reactionsfähig, was offenbar damit zusammenhängt, dass die beiden Atome im Wasserstoffmolecül sehr fest miteinander verbunden sind und daher ein bedeutender Energieaufwand dazu nothwendig ist, um das Wasserstoffmolecül zu spalten. Das Fluor ist das einzige bekannte Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Wasserstoff reagirt:

Chemische Eigenschaften.

$$H_2 + F_2 = 2\,HF.$$

Damit zwischen Wasserstoff und Chlor dieselbe Reaction eintritt, bedarf es schon der Zufuhr von Lichtenergie; ein Gemisch von Wasserstoffgas und Chlorgas bleibt im Dunkeln unverändert, vereinigt sich

im zerstreuten Tageslichte langsam, aber im directen Sonnenlichte momentan zu Salzsäuregas. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ist dagegen gar nicht lichtempfindlich und bleibt in der Kälte jahrelang ganz unverändert: erst bei 300° findet eine merkbare, aber noch ausserordentlich langsame Einwirkung statt; bei 518° (im Dampfe siedenden Schwefelphosphors) ist die Reaction in einigen Stunden beendet und bei etwa 600° verläuft sie rasch, aber noch kaum explosionsartig nach der Gleichung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Wasserstoffgas ist brennbar.

Wasserstoffgas ist brennbar, d. h. es vermag sich mit dem Luftsauerstoffe in plötzlicher Reaction unter intensiver Wärmeentwickelung zu verbinden; es muss aber zur Einleitung dieser Reaction hoch erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem in die Luft ausströmenden Gase einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases hat fast gar keine Leuchtkraft und ist daher kaum sichtbar, wenn sie frei von Verunreinigungen ist. Die Hitze dieser Flamme ist aber eine ausserordentlich grosse, denn durch die Verbrennung von 1 g Wasserstoff wird eine Wärmemenge erzeugt, welche 34 462 kleine oder 34,462 grosse Wärmeeinheiten (Calorien) beträgt. Das bedeutet, dass die aus 1 g (11,2 Liter) Wasserstoffgas entwickelte Wärmemenge ausreicht, um fast 34½ kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, oder um etwa 345 g eiskaltes Wasser zum Sieden zu erhitzen.

[illegible]

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, das Wasser.

Wenn man Wasserstoffgas aus einer Röhre mit feiner offener Spitze ausströmen lässt, und man nähert der Oeffnung einen brennenden Körper, so entzündet sich das Gas und brennt mit Flamme; nähert man einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Span [illegible], so brennt das Gas sehr langsam aus der Mündung heraus, nämlich nur da, wo es mit dem Sauerstoffe der aussen befindlichen atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Man kann die Verbrennung [illegible] der Mündung der Flasche an[illegible] Wasser [illegible] die Flasche giesst. Das Gas [illegible] und brennt neben dem ein[illegible] Wasser [illegible] bis die Flasche mit Wasser [illegible] feinen Oeffnung aus[illegible] es angezündet wird, und [illegible] fortpflanzt, ist [illegible] des Verbrennungsprocesses [illegible] Wasserstoffs darin besteht, [illegible] erhitzt, d. h. an[illegible] atmosphärischen Luft unter [illegible] ist es klar, dass er nur

da brennen kann, wo die Berührung mit dem Sauerstoffe stattfindet, und das ist natürlich nur an der Mündung der Röhre, wo das Gas in die Luft austritt, der Fall, da der Raum im Entwickelungsgefässe und der Gasleitungsröhre nur mit Wasserstoffgas gefüllt ist. Aus demselben Grunde brennt auch eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, wenn sie geöffnet und ein brennender Körper genähert wird, nur an der Mündung fort, da nur hier das Gas mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Knallgas ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas;

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dass der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch *mit sehr heftigem Knall unter Explosion*. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgase und zwar genau in demjenigen Verhältnisse mengt, in welchem sich diese beiden Gase mit einander zu Wasser, dem Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, vereinigen. *Dieses Verhältnis ist gegeben, wenn man zwei Volumina oder Maasstheile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt.* Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall, und wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefässe. Dies ist namentlich bei Glasgefässen der Fall, und man muss daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen *Knallgas* oder *Knallluft* erhalten. *Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge.* Letzteres ist stets in den Apparaten, aus welchen Wasserstoffgas entwickelt wird, im Anfange der Gasentwickelung enthalten, denn da diese Apparate vor der Entwickelung zum Theil mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, so mischt sich, so lange durch die fortdauernde Entwickelung des Wasserstoffs diese Luft nicht vollständig aus dem Apparate ausgetrieben ist, derselben das sich entwickelnde Wasserstoffgas bei und erzeugt so ein explosives Gasgemisch. Bei Experimenten mit Wasserstoffgas, wobei letzteres angezündet werden soll, ist *es daher erste und unabweisbare Regel, mit dem Anzünden des aus einer Röhre ausströmenden Gases so lange zu warten, bis man voraussetzen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist.* Thut man dies nicht, so pflanzt sich die Entzündung von der Ausströmungsöffnung aus in das Innere des Apparates fort, der sofort durch die stattfindende Explosion zerschmettert wird. Durch

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

Vorsicht beim Anzünden des Wasserstoffgases.

die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel haben sich schon manche Unglücksfälle ereignet.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die blosse Berührung mit gewissen starren Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloss durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die blosse Gegenwart gewisser starrer Körper, ohne dass dabei Erwärmung nöthig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin in sehr fein vertheiltem, schwammig lockerem Zustande, wie man es durch Zersetzung gewisser Platinverbindungen erhält. Senkt man in eine mit Knallgas gefüllte Flasche ein Stück Platinschwamm, so findet beinahe momentan die Explosion statt, gerade so, wie wenn man einen brennenden Körper hineingehalten hätte. Hält man über die feine Oeffnung einer Röhre, aus der Wasserstoff ausströmt, in geringer Entfernung ein Stückchen Platinschwamm, so wird letzterer glühend und das Gas entzündet sich. Hierauf beruht die sogenannte Döbereiner'sche Wasserstoffgaszündmaschine. Diese Wirkung des Platins pflegt man zu erklären durch die Eigenschaft des Platinschwammes, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. Wahrscheinlich steht aber die geschilderte Erscheinung in engem Zusammenhange mit den Thatsachen, welche wir im nächsten Absatze zu erörtern haben.

Metallische Eigenschaften des Wasserstoffgases.

Die Angabe von Pictet, dass der durch niedere Temperatur verdichtete Wasserstoff den Glanz und die sonstigen Eigenschaften eines Metalles besitze, hat sich als vollkommen irrig erwiesen und es kann darüber gar kein Zweifel bestehen, dass das zweiatomige Wasserstoffgas seine Stelle nur unter den Metalloiden finden kann. Dagegen sind eine Reihe von zum Theil sehr deutlichen und auffallenden Kennzeichen dafür vorhanden, dass dem freien Wasserstoffatome, welches sich im status nascendi (S. 94) freilich sehr rasch polymerisirt, metallische Eigenschaften zukommen. In wässerigen Lösungen von Säuren scheinen sich solche freie Wasserstoffatome (Wasserstoffionen), wenn auch vielleicht in relativ geringer Anzahl, zu befinden. Lässt man den elektrischen Strom durch eine solche Lösung gehen, so wandern diese Wasserstoffatome nach der Kathode (S. 119), d. h. an dieselbe Stelle, an welcher sich die Metalle abzuscheiden pflegen. Hier verliert freilich unter gewöhnlichen Verhältnissen der Wasserstoff seinen metallischen Zustand sehr rasch, er polymerisirt sich zu Wasserstoffgas, welches in Bläschen aufsteigt. Indessen kann man diese Polymerisirung des metallischen Wasserstoffs dadurch verhindern, dass man die Kathode aus einem Metall herstellt, welches im Stande ist, sich mit dem metallischen Wasserstoff zu einer Legirung zu vereinigen. Dazu ist das Palladiummetall hervorragend geeignet. Ein Palladiumblech als Kathode in einer wässerigen Säurelösung verwendet, schwillt stark an und wird specifisch leichter, behält aber ein

vollkommen metallisches Aussehen. Der entstandene Körper, der einen schönen Metallglanz besitzt, leitet Wärme und Elektricität sehr gut, ist dehnbar und zeigt die Eigenschaften einer Metalllegirung in so hohem Grade, dass man gelegentlich Denkmünzen aus diesem Material geprägt hat. Beim Erhitzen der Legirung polymerisirt sich der darin enthaltene metallische Wasserstoff und es entwickelt sich eine Menge Wasserstoffgas, welche das 900 fache Volumen des angewandten Palladiumwasserstoffs einnimmt.

Das Palladiummetall hat auch die Fähigkeit, bei geeigneter Temperatur Wasserstoffgas zu absorbiren und in den metallischen Zustand überzuführen. In geringerem Grade scheinen auch viele andere Metalle befähigt zu sein, Wasserstoff aus dem Gaszustande unter Bildung sehr unbeständiger Legirungen zu absorbiren. Diese Annahme giebt wenigstens die einfachste Erklärung für die Thatsache, dass glühende Metallröhren in hohem Grade durchlässig für Wasserstoffgas sind. Diese Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle würde also der Diffusion des Sauerstoffs durch Kautschukmembranen (S. 102) analog sein: das Gas passirt in beiden Fällen nicht etwa durch die Poren der Wand, sondern wird gerade von der Substanz der Wand auf der einen Seite aufgenommen, auf der anderen wieder abgegeben.

Berechnet man aus dem specifischen Gewichte des Palladiumwasserstoffs und demjenigen des reinen Palladiums die Dichte des metallischen Wasserstoffs, so ergiebt sich ein specifisches Gewicht von 0,62, oder nach älteren Berechnungen von Graham 0,73; Zahlen, welche den specifischen Gewichten der Alkalimetalle sehr ähnlich sind:

	Specif. Gewicht
Wasserstoffmetall	0,6—0,73
Lithium	0,59
Kalium	0,86
Natrium	0,97

Ob der Palladiumwasserstoff als eine Verbindung nach constanten Gewichtsverhältnissen aufgefasst werden kann, ist noch zweifelhaft. Seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel Pd_2H und ist ganz analog den Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle, welche neuerdings von Cl. Winkler untersucht worden sind. Die Thatsache, dass die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle nach den Formeln Na_2H, K_2H, Rb_2H und Cs_2H zusammengesetzt sind, diejenigen der Alkalierdmetalle dagegen nach den Formeln MgH, CaH, SrH, BaH, deutet darauf hin, dass der Wasserstoff mehrwerthig auftreten kann, und zwar in diesen Verbindungen zweiwerthig. Die Wasserstoffverbindungen der Metalle sind aber sehr schwierig in reinem Zustande zu gewinnen und daher noch nicht sehr genau untersucht. In allen übrigen bisher bekannten Verbindungen erscheint der Wasserstoff einwerthig.

Wasserstoff wirkt reducirend.

Wasserstoff *in statu nascendi* oder metallischer Wasserstoff hat so grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, mit dem Chlor zu Salzsäure zu vereinigen, dass er anderen Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff entzieht, Metalloxyde oder Chloride in Metalle verwandelt, höhere Oxydationsstufen in niedere, wasserstofffreie Verbindungen in wasserstoffhaltige, wasserstoffarme in wasserstoffreiche überführt. Alle diese Wirkungen des nascirenden Wasserstoffs fasst man unter dem Namen Reductionswirkungen zusammen. Der gasförmige Wasserstoff vermag solche Reductionswirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nur in seltenen Ausnahmefällen zu bewirken; bei Glühhitze ist dagegen das Wasserstoffgas ein sehr energisches Reductionsmittel. Als Beispiele für diese reducirende Wirkung des Wasserstoffs seien die Gleichungen für die Umwandlung des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in Kupfer bezw. Eisen, sowie für die Reduction des Chlorsilbers zu metallischem Silber angeführt:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O,$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O,$$
$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl.$$

Anwendungen des Wasserstoffgases.

Ausser der Reductionskraft des Wasserstoffs sind es namentlich zwei andere Eigenschaften, auf denen die Verwendbarkeit des Gases zu praktischen Zwecken beruht, nämlich seine Leichtigkeit und seine Heizkraft. Die ausserordentliche Leichtigkeit des Wasserstoffgases, welche bewirkt, dass damit gefüllte Gefässe weniger wiegen, als mit Luft gefüllte, äussert sich als Auftrieb, wenn man leichte Ballons mit dem Gase anfüllt. Wenn es sich nur um Versuche im Kleinen handelt, nimmt man Ballons von dünner Kautschukmembran, aus Collodium oder Goldschlägerhäutchen [1]); für grosse Luftballons dient gummirtes luftdichtes Seidenzeug. Am 27. August 1783 stieg der Pariser Physiker Charles zum ersten Male mit einem Wasserstoffballon in die Luft. Später trat eine Zeit lang das leichter beschaffbare Leuchtgas an die Stelle des Wasserstoffs, aber in neuester Zeit sind die Schwierigkeiten der technischen Darstellung des Wasserstoffgases (von welchem zur Füllung eines Ballons innerhalb möglichst kurzer Zeit ausserordentlich grosse Massen beschafft werden müssen) so weit überwunden, dass man wieder die höhere Tragkraft, welche das Wasserstoffgas vor dem Leuchtgase auszeichnet, sich zu Nutzen macht. Da das Gewicht eines Cubikmeters Luft im Durchschnitt 1,29 kg, das Gewicht eines Liters Wasserstoff 0,09 kg beträgt, so erhält man die Tragkraft eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons in Kilogrammen, indem man die Anzahl seiner Cubikmeter mit 1,2 multiplicirt. Die Tragkraft eines mit Leuchtgas gefüllten Ballons ist kaum halb so gross.

[1]) So nennt man die als Zwischenlage beim Ausschlagen des Blattgoldes angewandte äussere feine Haut des Blinddarmes vom Rinde.

Füllung von Luftballons.

Zur Füllung von Luftballons werden meist Wasserstoffentwickelungsapparate benöthigt, welche nicht nur sehr ergiebig, sondern dabei auch möglichst leicht transportfähig sind. Dieser Bedingung genügen alle diejenigen Verfahren gar nicht, welche mit Säuren arbeiten. Die Darstellung aus Salzsäure und Eisen, welche eine Rückgewinnung der angewendeten Säure gestattet und sich dann verhältnismässig billig stellt, ist daher nur für stationäre Luftballonstationen brauchbar und für militärische Zwecke zum Beispiel ganz ungeeignet. Man bedient sich eines Gemisches aus Zinkstaub und Aetzkalk, welches obiger Bedingung besser entspricht, und führt gleichzeitig, um die Füllung zu beschleunigen, Stahlcylinder mit auf 100 Atmosphären comprimirtem Wasserstoffgas mit sich. Es versteht sich von selbst, dass solches Wasserstoffgas nicht etwa „verflüssigt“, sondern vollkommen gaselastisch ist. Dieses Wasserstoffgas ist ein Nebenproduct von der Darstellung des Aetzkalis (vgl. unter Kalium).

Die Ausnutzung der Heizkraft des Wasserstoffgases ist offenbar noch einer weiten Ausdehnung fähig; bis jetzt ist der Wasserstoff an den meisten Orten noch zu theuer, um als Heizmaterial da in Betracht zu kommen, wo es nur auf den calorimetrischen Effect, also auf die Wärmewirkung ankommt. Man verwendet den Wasserstoff als Heizmaterial gegenwärtig meist nur da, wo es wesentlich auf den pyrometrischen Effect, also auf einen aussergewöhnlich hohen Hitzegrad ankommt, auf eine ungewöhnlich hohe Temperatur, welche zu bestimmten technischen Zwecken, wenn auch nur auf kuze Zeit, erforderlich ist. Dazu ist auch ein unreines Wasserstoffgas, wie es aus Wassergas (vgl. bei Kohlenstoff) gewonnen werden kann, meist ausreichend.

Erkennung im Spectrum.

Zur Erkennung minimaler Mengen Wasserstoff dient sein Spectrum, welches durch einige sehr charakteristische Linien ausgezeichnet ist (vgl. Taf. I, bei Helium). Die rothe Linie ist meist die hellste, aber bei allergrössten Verdünnungen kehrt sich das Verhältnis um und die blaugrüne Linie tritt stärker hervor.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittelst Natrium,

Die Zersetzung des Wassers durch Kalium oder Natrium verläuft so überaus heftig, dass dabei Vorsicht geboten ist. Man trägt ein kleines Stück Natrium in eine grosse Wanne mit Wasser ein; das Metall fährt als zischende Kugel auf der Oberfläche umher, aber der entwickelte Wasserstoff entzündet sich nicht, so lange das Metall frei umherschwimmen kann. Fängt man nun die geschmolzene Natriumkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und drückt sie unter die Wasseroberfläche, so kann man das Wasserstoffgas in der Weise, wie es Figur 32 (a. f. S.) zeigt, in einem umgekehrten, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder auffangen. Den Versuch in grösserem Maassstabe, etwa durch Einführen eines grösseren Stückes unter eine mit Wasser gefüllte umgestürzte Glasglocke, anzustellen, ist nicht gerathen, denn es treten dabei nicht selten, namentlich bei Anwendung von altem, lange unter Steinöl aufbewahrtem Natrium, aus noch nicht genügend aufgeklärten Ursachen Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man ein an beiden Enden offenes Eisenrohr mit Spiralen rostfreien Eisendrahtes, ölfreien Eisendrehspänen oder kleinen, blanken, eisernen Stiften, und steckt das Rohr so durch einen Ofen, dass seine beiden Enden aus dem Ofen herausragen. An Stelle des in Figur 33 gezeichneten Kohlenofens kann man natürlich auch einen Gasofen mit Bunsenbrennern anwenden, wie er zur Elementaranalyse (vgl. Kohlenstoff) gebraucht wird. An das eine Ende des Eisenrohres setzt man den Hals einer kleinen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Retorte luftdicht ein, was mit Hülfe von

Fig. 32.



Wasserstoffentwickelung mittelst metallischen Natriums.

welcher Asbestschnur leicht gelingt. An das andere Ende schliesst sich das Gasleitungsrohr. Das Wasser in der Retorte wird erst dann zum Sieden erhitzt, nachdem das Eisenrohr rothglühend geworden ist. Neben unverändertem Wasserdampf, der sich in dem Wasser der pneumatischen Wanne

Fig. 33.



Darstellung von Wasserstoff.

condensirt, tritt alsbald aus dem Gasleitungsrohre ein regelmässiger Strom von Wasserstoffgas aus, welches in üblicher Weise aufgefangen werden kann.

Darstellung aus Zink, Wasser und Schwefelsäure.

Die gewöhnlichste und ausgiebigste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. An Stelle einfacher Entwickelungsflaschen, wie sie in den ohne Weiteres verständlichen Abbil-

;en Figur 34 bis 37 abgebildet sind, bedient man sich sehr viel zweck-
iger des Kipp'schen Apparates (Figur 38).

Bereits der in Figur 37 dargestellte Apparat besitzt die Eigenschaft,
die Gasentwickelung aufhört, sobald die Ausströmungsöffnung *k* ge-
ssen wird. Das sich weiter entwickelnde Gas drückt dann nämlich die
Schwefelsäure durch das Rohr *h* in ein untergestelltes Gefäss heraus; bedarf man weiterer Mengen

Fig. 34.



Fig. 35.



Wasserstoffentwickelung.

Wasserstoffgas, so kann man die ausgeflossene oder neue Säure durch
Trichterrohr wieder in den Apparat einführen. In sehr viel vollkomme-

Fig. 36.



Fig. 37.



Entwickelungsapparate für Wasserstoffgas.

Weise genügt aber der Kipp'sche Apparat der Anforderung, dass die
ickelung nur so lange anhalte, als man des Gases bedarf, aufhöre, wenn
den Gashahn schliesst, und sofort wieder beginne, sobald man ihn
. Dieser Apparat (Figur 38 a. f. S.) kann zu sehr verschiedenen Gasentwicke-
n verwendet werden; will man Wasserstoff darin erzeugen, so beschickt

man die Kugel *b* mit Zinkstangen oder Zinkgranalien und füllt den Apparat von oben mit einem erkalteten Gemisch, bereitet aus 4 Litern Wasser und 1 Liter concentrirter Schwefelsäure.

Bei allen Entwickelungen von Wasserstoff beachte man wohl, dass zunächst den Apparaten ein explosives Gemisch von Wasserstoff mit Luft entströmt; wenn alle Luft aus den Apparaten verdrängt ist, so erkennt man dies daran, dass ein mit dem ausströmenden Gase gefülltes Reagirröhrchen, rasch mit dem Daumen verschlossen und dann mit der Mündung einem Brenner genähert, eine ruhige Flamme ohne Verpuffung giebt.

Waschen und Trocknen von Gasen.

Werden zur Darstellung von Wasserstoffgas nicht absolut reine Materialien angewandt, welche im Handel nicht immer leicht zu haben sind, so ist das Gas durch Beimengungen verunreinigt, welche ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen, und muss mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen werden. Das Waschen des Gases mit Kaliumpermanganatlösung oder mit reinem Wasser ist aber selbst dann erforderlich, wenn ganz reines Zink und ganz reine Schwefelsäure angewendet wurden, da das Gas Bläschen oder Tröpfchen von Schwefelsäure oder Zinkvitriollösung mechanisch mit sich führt. Waschflaschen verschiedener Formen sieht man auf Figur 36 und 38; auch die in Figur 37 abgebildete dreihalsige oder eine ähnliche zweihalsige Woulff'sche Flasche ist zu diesem Zwecke sehr vielfach im Gebrauch. Da indessen das Dichten der Stopfen, namentlich bei einem so leichten Gase wie Wasserstoff, eine ständige Aufsicht und Mühewaltung erfordert, so sind solche Waschflaschen ganz besonders zu empfehlen, welche ganz aus Glas geblasen sind und direct mit Schlauchstückchen an die Gasleitungsröhren angeschlossen werden können. Eine solche Waschflasche ist in Figur 39 abgebildet.

Fig. 38.



Kipp'scher Apparat.

Fig. 39.



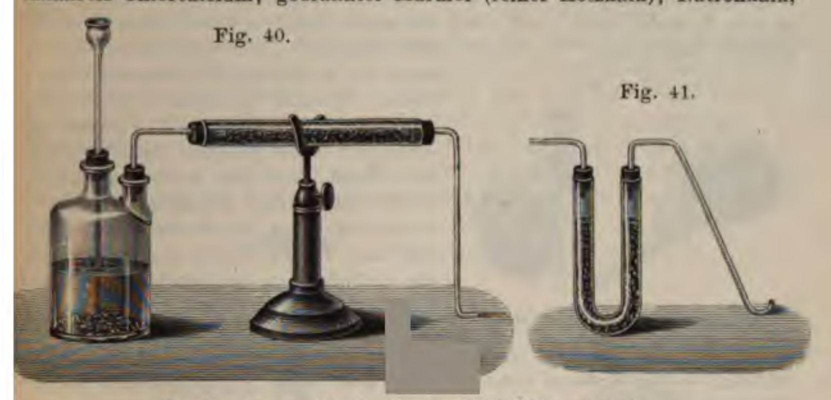
Waschflasche.

Zur Entfernung der übelriechenden Beimengungen des Wasserstoffs lässt sich auch ein Rohr mit grob gepulverter und gesiebter Holzkohle, zum Zurückhalten der mechanischen Verunreinigungen ein Rohr mit Watte verwenden.

Alle aus wässerigen Lösungen entwickelten und alle mit Wasser oder wässerigen Lösungen gewaschenen Gase sind feucht, d. h. sie enthalten so

viel gasförmigen Wasserdampf gelöst, als der Tension des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht (vgl. die Tabelle über die Tension des Wasserdampfes auf Seite 72 und 142). Zum **Trocknen** der Gase bedient man sich solcher Substanzen, welche Wasser energisch aufnehmen. Diejenigen Substanzen, welche am häufigsten zu diesem Zwecke angewandt werden, sind: calcinirtes Chlorcalcium, gebrannter Marmor (reiner Aetzkalk), Natronkalk,

Fig. 40. Fig. 41.



Trockenröhren für $CaCl_2$, CaO, KOH und P_2O_5.

Aetzkali, concentrirte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd; die Reihenfolge, in welcher diese Stoffe genannt worden sind, entspricht der Energie, mit der sie das Wasser anziehen. Röhren mit Chlorcalcium und ähnlichen Materialien stellen die Figuren 40 und 41 dar; sie können, wie dies Figur 40 zeigt, direct mit dem Entwickelungsgefässe oder mit der Waschflasche des Kipp'schen Apparates verbunden werden. Sie trocknen aber nur sehr unvollkommen. Viel energischer wirkt schon concentrirte Schwefelsäure, welche am besten einfach in eine Waschflasche (Figur 39) eingefüllt wird, die man dann als **Trockenflasche** bezeichnet und hinter der gewöhnlichen Waschflasche einschaltet. Will man getrocknete Gase in trockenem Zustande aufbewahren, so darf man sie natürlich nicht über Wasser auffangen; man bedient sich dann nach dem Vorgange von **Priestley** als Sperrflüssigkeit des **Quecksilbers**. Eine kleine pneumatische Wanne für Quecksilber zeigt die Figur 42; grössere derartige Wannen construirt man nicht aus Glas, sondern aus Marmor, Porcellan oder Gusseisen.

Fig. 42.

Quecksilberwanne.

Das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases lässt sich durch folgende Experimente erläutern.

Experimenteller Beweis für die Leichtigkeit des Wasserstoffgases.

1. Man füllt einen Cylinder mit Wasserstoffgas, verschliesst seine Mündung mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus, stellt ihn mit der Mündung nach oben auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2. Man füllt einen zweiten Cylinder in gleicher Weise mit Wasserstoff, bringt ihn mit der Glasplatte verschlossen aufrecht auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab, nähert aber der Mündung das brennende

Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Secunden; da dann das Gas schon entwichen ist, findet eine Verpuffung nicht mehr statt, und das in den Cylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort. 3. Ein dritter mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder wird aus der pneumatischen Wanne herausgehoben und mit der Mündung nach abwärts in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, lässt sich das Wasserstoffgas in dem Cylinder auch noch nach mehreren Minuten durch seine Verbrennlichkeit nachweisen. 4. Einen vierten Cylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, dass sich das Gas aus diesem Cylinder in einen anderen überfüllen lässt; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Cylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung nach abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und lässt das Gas durch passende Neigung des Cylinders in den oberen ausströmen (vgl. Figur 43). Nähert man nun dem früher mit Luft, nun mit Wasserstoff gefüllten Cylinder ein brennendes Kerzchen, so erfolgt schwache Verpuffung, während in dem anderen Cylinder, wenn man lange genug gewartet hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt.

Fig. 43.

Umgiessen von Wasserstoff.

Weniger einfach, aber ebenso belehrend sind folgende Versuche:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser dergestalt, dass ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Oeffnet man nun den Hahn und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Grösse erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Figur 44 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Fig. 44.



Blase für Wasserstoff.

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Röhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefasert hat, so dass er gewissermaassen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

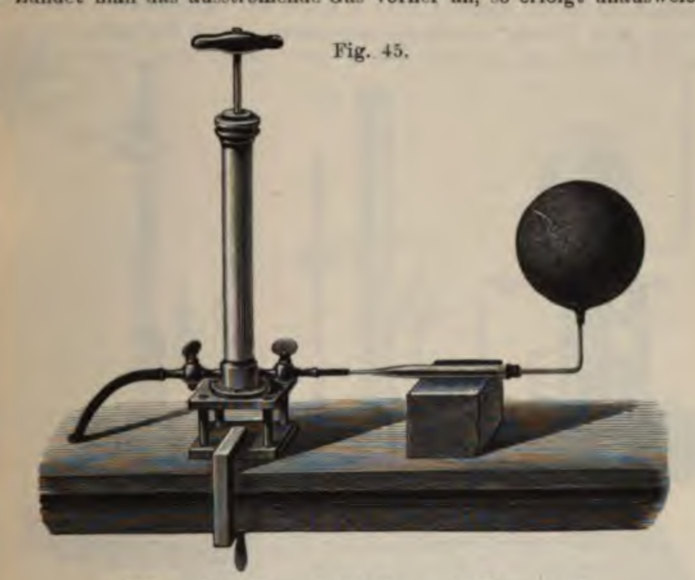
Um durch das Steigen des Luftballons im Kleinen das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens [illegible] cm im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Collodium, nachdem man ihn gut zusammengedrückt und sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgas. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus und atmosphärische Luft eintritt.

Wenn man Ballons von Kautschuk, wie sie gegenwärtig in den Handel ommen, mit Wasserstoffgas füllen will, so muss dies unter stärkerem Drucke eschehen. Zu diesem Behufe schaltet man zwischen den das Wasserstoffgas nthaltenden Gasbehälter und den zu füllenden Ballon eine einfache Druck-umpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas lange in den Ballon eingepresst wird, bis er sich genügend gefüllt hat nd prall geworden ist. Figur 45 versinnlicht die Vorrichtung.

Versuche über die Brennbarkeit des Wasserstoffs.

Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten nittelst des Apparates Figur 46 (a. f. S.) zeigen, dessen Einrichtung keiner äheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der ajonnetförmigen Röhre ausströmende Gas erst an, nachdem die asentwickelung bereits einige Zeit im Gange gewesen und man icher ist, dass alle atmosphärische Luft bereits ausgetrieben st. Zündet man das ausströmende Gas vorher an, so erfolgt unausweichlich

Fig. 45.



Füllen eines Kautschukballons mit Wasserstoff.

Explosion und Zertrümmerung des Apparates. Bei diesem, sowie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Figur 47 (a. f. S.) veranschaulicht; dadurch wird vermieden, dass die untere Oeffnung dieser Röhre durch das sich bald in Tropfen daran verdichtende Wasser verstopft wird, indem sich bei geradem Abschnitte des Röhrenendes stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmässige Ausströmung des Gases unterbricht.

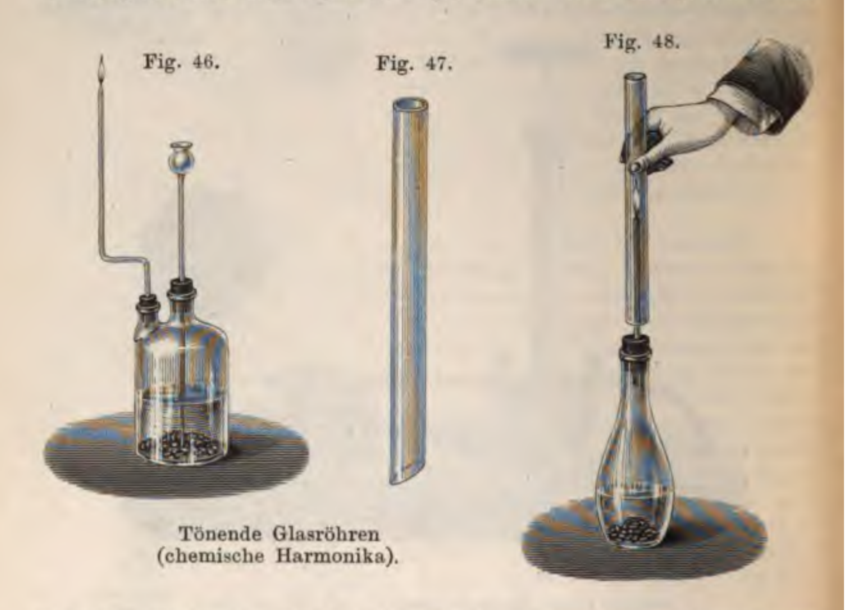
Chemische Harmonika.

Hält man über den obigen oder einen noch einfacheren Wasserstoff-entwickelungsapparat, wie ihn Figur 48 (a. f. S.) zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, eine vollkommen trockene, nicht zu enge Glasröhre, wie es der nachstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist; oder in Ermangelung ner solchen Glasröhre einen engen langen Glascylinder, so entsteht ein

eigenthümlicher, durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso je nach ihrer Weite. Dieses Phänomen hat man die **chemische Harmonika** genannt. Nothwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dass die Gasentwickelung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Oeffnung der Röhre eng und die Glasröhre nicht zu kurz sei.

Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigenthümlich; sie kann durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrirende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, dass man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet und der Mündung derselben einen brennenden Span nähert. Giesst man hierauf Wasser


Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.

Tönende Glasröhren (chemische Harmonika).

in die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen ferner, dass die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt ein anderer Versuch, durch welchen man Sauerstoffgas in Wasserstoffgas brennen lässt.

Experimentelle Beweise, dass die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich grosse Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Oeffnung heraus und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mündung der Flasche **lose** verschliessenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche, während des Hinaufführens, und brennt nun im Inneren der Flasche scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schliessen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden

einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, dass euer an der Berührungsfläche der Gase entsteht.

dass das Product der Verbrennung Wasser ist,

Das Product der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im stoffgase ist Wasser. Dies lässt sich durch einen einfachen Versuch sen. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* der Figur 49 enthaltene rstoffgas gelangt durch Oeffnen des Hahns in die mit Chlorcalcium te U-Röhre *b*, wird hier vollkommen getrocknet und entweicht aus der netförmig gebogenen Gasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und über die Flamme einen Glastrichter von 6 bis 8 cm Mündungsweite, er in der aus dem Holzstiche sich ergebenden Weise an eine ungefähr 1 m lange, ungefähr 1 cm weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Diese ist mit dem zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Rohre *e*, ieses mit der Wasserluftpumpe oder einer anderen Aspiratorvorrichtung tdichter Verbindung. Die Röhre *e* kann übrigens durch ein weites mit lt durchbohrtem Stopfen versehenes Reagirrohr ersetzt werden. Auch der Trichter, statt an das Rohr *d* angelöthet zu sein, vermittelst eines

Fig. 49.



Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff.

es oder eines Kautschukschlauches an dasselbe befestigt werden. In der dung ist die Röhre *d* des Raumes wegen verkürzt dargestellt. Die rstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen lässt, ver-rt man nur allmählich, um das Springen des Trichters zu verhüten; lässt sich die Aspiration leicht so reguliren, dass kein unverdichteter rdampf in die Aspirationsvorrichtung gelangt. Von 20 Liter Wasser-s bekommt man in einer halben Stunde 15 bis 16 g Wasser (Wöhler). der Versuch beweisend sei, ist es absolut nöthig, das Gas vorher durch alcium völlig zu trocknen, wie es in Figur 49 auch durch die Röhre *b* eutet ist, weil sonst der Einwand gemacht werden könnte, das Wasser e von der aus dem Gasbehälter mit übergerissenen Feuchtigkeit.

dass der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung nach unten gekehrt heraus und führt sogleich, wie Figur 50 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise,

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, die sich auch durch ihre vollkommene Gefahrlosigkeit empfiehlt, wird durch Figur 51 illustrirt. Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahne *s* versehene Glasglocke *C*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf



Fig. 50. Kerze erlischt im Wasserstoff.

Fig. 51. Füllung einer Blase mit Knallgas.

Fig. 52. Döbereiner'sches Feuerzeug.

die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Dritttheilen mit Wasserstoffgas und lässt dann noch so viel Sauerstoff aus einem Gasometer dazutreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist. Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahne *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann beide Hähne *r* und *s* und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne herab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemische, und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schliesst man wieder die Hähne, schraubt die Blase sammt der dazu gehörigen Metallfassung ab und schraubt an letztere nun eine enge mit Metallfassung versehene Glasröhre. Bringt man nun die Mündung dieser Glasröhre in eine mit concentrirtem Seifenwasser gefüllte grosse Porcellanschale, öffnet hierauf den Hahn und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in

letzterem, einen grossblasigen Schaum bildend, zahlreiche, mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach Entfernung der Blase mit einem glimmenden Span berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knalle verbrennen. Man muss die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen und den Hahn wieder schliessen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodiren lassen, so muss man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich gross, so werden sie meist zerschmettert.

durch Platinschwamm.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen oder Glascylinder mit Knallgas, indem man sie zu zwei Dritttheilen mit Wasserstoff und zu einem Dritttheil mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen, an einem Ende nach abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

Döbereiner's Zündmaschine.

Um das Erglühen des Platinschwammes durch einen Strom von Wasserstoffgas anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffentwickelungsapparates, z. B. des in Figur 46 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Factum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Figur 52.

Der in der Glocke b befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase c in Berührung, als der die Glocke b schliessende Hahn e der übergreifenden Metallfassung des Glases c geschlossen bleibt, da die Glocke b atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn e geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke b, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffentwickelung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Lässt man nun dieses Wasserstoffgas durch Oeffnen des Hahnes auf den Platinschwamm bei f strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Knallgasgebläse.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses.

Fig. 53.



Knallgasgebläse.

Zur Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff dient das Ansatzrohr von Maugham, Figur 53.

Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube S beginnenden und bis zur Mündung G führenden, und einen weiteren bei W seitlich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Canal; bei a ist an dem inneren Canale ein Ring angebracht, der

verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet. Der Gebrauch dieses Rohres wird durch Figur 54 erläutert.

Mittelst der Schraube *S* schraubt man das Rohr an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer und verbindet die seitliche Oeffnung *W* mittelst eines Kautschukschlauches mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasometer. Man lässt zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei *G* an und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffgasometer Sauerstoff zu. Die anfangs grosse Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, dass nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmelzen Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verbrennt er sogar unter Funkensprühen.

Fig. 54.



Gasometer mit Knallgasgebläse.

Drummond's Licht.

Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dasselbe weissglühend und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dass die Flamme einer Kerze als Schatten an einer weissen, vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummond's Vorschlag zum Signallichte auf Leuchtthürmen, später zu Nebelbildern, und endlich in der medicinischen Diagnostik benutzt, bis noch bessere und bequemere Methoden zur Erzeugung intensiven Lichtes aufgefunden wurden. Die Drummond'sche Methode ist übrigens bald durch Anwendung besserer Glühsubstanzen vortheilhaft abgeändert worden; an Stelle der Kreide trat ein aus vorsichtig gebranntem weissen Marmor gesägter Stift, welcher nur den Nachtheil besitzt, nicht luftbeständig zu sein, sondern an der feuchten Atmosphäre zu gelöschtem Kalk zu zerfallen. Auf den Vorschlag von Caron nahm man dann Magnesiastifte, welche durch Pressen gebrannter Magnesia in Stahlformen hergestellt werden. Eine bessere Lichtausbeute gaben ferner die Zirkon-

Kalklicht,

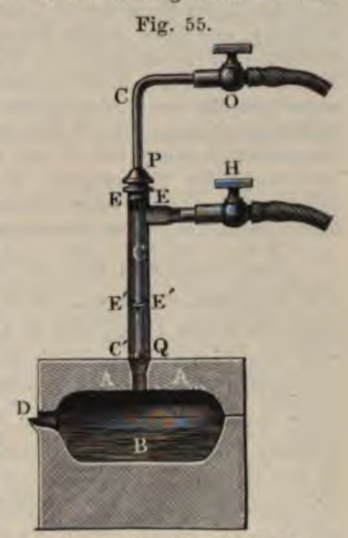
Magnesialicht,

Zirkonlicht.

erdestifte, welche durch Befeuchten gebrannter Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser, Pressen und Ausglühen erhalten werden. Ueber die neuesten Methoden zur Erzeugung von Intensivglühkörpern vergleiche den Abschnitt „Auerlicht“ unter Thorium.

Die Verwendung des Knallgasgebläses zum Schmelzen strengflüssiger Substanzen wird durch beistehende Figur 55 illustrirt. Ein nach dem Princip von Maugham construirter Brenner sendet hier die Knallgasflamme senkrecht nach abwärts gerichtet in den Schmelzraum, der einfach aus zwei Stücken gebrannten Kalkes besteht, nämlich aus dem ausgehöhlten Bett *B* und dem darauf passenden Gewölbe *AA*. Bei *D* ist ein Ausguss ausgefeilt für den Fall, dass man die geschmolzene Substanz — es handelt sich namentlich um das Schmelzen der Platinmetalle — schliesslich in eine Form giessen will. Die Verwendung der Knallgasflamme ist freilich dadurch eine ziemlich beschränkte, dass sehr viele Körper bei hoher Temperatur durch Wasserstoffgas oder durch Wasserdampf zersetzt werden; auch erreicht das Knallgasgebläse bei Weitem nicht die Temperatur des elektrischen Ofens. Aus Gründen, welche auf Seite 148 erörtert werden sollen, erreicht die Temperatur des Knallgasofens nur etwa 2000°, bleibt also auch hinter derjenigen des Hochofens zurück.

Fig. 55.



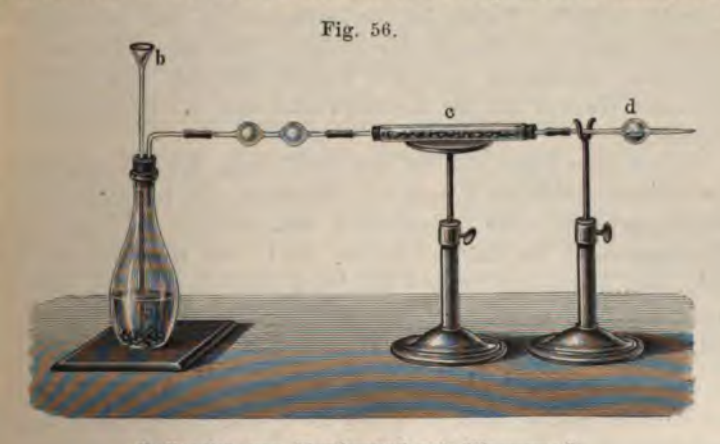
Schmelzofen für Knallgas.

Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Die kräftig reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dass man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet, entweder im Rose'schen Tiegel mit durchlochtem Deckel, oder im Kugelrohr (Figur 56).

Ein Wasserstoffentwickelungsapparat *a* ist mit einer Trichterröhre *b*, mit der Chlorcalciumröhre *c* und diese mit einer Kugelröhre *d* luftdicht verbunden.

Fig. 56.



Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff.

verhütet, dass das vorn ausströmende Gasg…
verbreitet. Der Gebrauch dieses Rohres w…

Mittelst der Schraube S schraubt m… gas gefülltes Gasometer und verbindet di… Kautschukschlauches mit einem zweiten … Man lässt zuerst durch den Kautschuks… diesen nach einiger Zeit an der Münd… leitet hierauf durch Regulirung des … Sauerstoff zu. Die anfangs grosse W…

Fig. 54.



Gasometer mit …

Drummond's Licht.

der Sonne ähnlich ist. … angestellt wird, … als Schatten an eine… Man hat dieses Lich… Leuchtthürmen, … Diagnostik benutzt, … intensiven Lichtes … übrigens bald … geändert worden … weissen Marm… luftbeständig zu … Kalk zu zerfall… nesiastifte, … hergestellt werd…

Kalklicht,

Magnesialicht,

Zirkonlicht.

Falls die Brunnenbohrung undurchlässige Schichten durchschneidet und dann wasserführende Schichten erreicht, so steigt mitunter das unter hohem hydrostatischen Druck stehende Grundwasser ohne Anwendung von Pumpen im Bohrloche hoch und tritt direct springbrunnenartig zu Tage (Artesischer Brunnen). In Wüstenregionen gewinnt man das Wasser bergmännisch aus den fast alle Wüsten durchschneidenden oder an die Wüste angrenzenden Bergketten. Die Stollen, welche man zu diesem Zwecke in den Berg hineintreibt und in der wasserführenden Schicht in ansteigender Richtung fortführt, heissen im Orient Keriz; von der Anlage und Pflege solcher Wasserwerke ist die üppige Oasenvegetation und damit die wirthschaftliche Existenz grosser Landstriche wesentlich abhängig.

Artesische Brunnen und Keriz.

Das Meerwasser sowie das Wasser der Salzsteppen ist wegen seines salzigen und bitteren Geschmackes zum Genusse untauglich und wird daher der Destillation unterworfen. Man erhitzt das Wasser zum Sieden und verdichtet den entweichenden Wasserdampf; so gelingt die Versorgung von Schiffen und selbst von grösseren Städten (z. B. Baku, Krasnowodsk) mit Süsswasser. Für feinere chemische Zwecke muss auch das Fluss- und Brunnenwasser der Destillation unterworfen werden, wobei die in solchem Wasser aufgelösten Kalksalze zurückbleiben. Das so erhaltene destillirte Wasser ist aber noch nicht absolut reines Wasser; wenn auch die im Wasser enthaltenen Salze und überhaupt alle nichtflüchtigen Verunreinigungen bei der Destillation zurückbleiben, so geht doch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und etwas Stickstoff gasförmig mit den Wasserdämpfen über und löst sich bei der Abkühlung wieder in dem verdichteten Wasser; auch organische Körper gehen mit in das Destillat. Destillirtes Wasser, welches in grösseren maschinellen Einrichtungen gewonnen ist (Condenswasser), enthält ausserdem stets mehr oder weniger Maschinenöl beigemengt.

Darstellung destillirten Wassers.

Für genaue Untersuchungen muss das Wasser daher unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln destillirt werden. Man setzt zu diesem Zwecke dem Wasser beim Destilliren etwas Kalilauge und übermangansaures Kalium zu und gewinnt so ein von Kohlensäure, von Schwefelwasserstoff und von organischen Substanzen ganz freies Destillat, welchem Spuren von Ammoniak durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat entzogen werden. Uebt man dabei die Vorsicht, die ersten, an Gasen reichen Tropfen für sich aufzufangen, so erhält man dann ein recht reines Wasser, welches freilich an der Luft sofort Sauerstoffgas, sowie Spuren von Stickstoff und Kohlensäure aufnimmt. Diese Gase können aber durch Auskochen wieder entfernt werden. Für Kühlröhren, in denen das reine Wasser condensirt werden soll, eignet sich als Material Zinn, Silber und Platin. Glas ist unzulässig, da es in Wasser löslich ist und dieses daher sofort verunreinigt. Glasflaschen, in denen reines Wasser auf-

Darstellung reinen Wassers.

bewahrt werden soll, werden vorher durch strömenden Wasserd gereinigt, wodurch das Glas eine in Wasser fast ganz unlösliche k säurereiche Oberflächenschicht erhält. Eine gute Methode zur völ Reinigung ölfreien destillirten Wassers besteht auch darin, dass m theilweise gefrieren lässt, den die Verunreinigungen enthaltenden fl gebliebenen Theil abgiesst und mit dem durch Aufthauen der Eiskry erhaltenen reineren Wasser dasselbe Verfahren mehrmals wiede

Eigenschaften des Wassers.

Das Wasser bildet oberhalb 0° und unterhalb 100° eine farbl geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, die unter 760 mm I bei 100° siedet. Auf einem Berge von 1000 m Höhe siedet das W schon bei etwa 98°; auf dem Montblanc bei einem mittleren druck von 423,7 mm bei 84,4°. Dies liegt daran, dass die Te oder Dampfspannung des Wassers bei 84,4° gerade 423,7 mm be also zwar nicht in der Ebene, wohl aber in Montblanchöhe bereit Luftdruck zu überwinden vermag. Schliessen wir dagegen das W in einen Dampfkessel ein, so siedet es, je nach dem in der D maschine zu überwindenden Druck, erst bei höheren Temperature bei 100°. Beträgt z. B. der Druck 5 Atmosphären, d. h. ist er mal so gross als der gewöhnliche Atmosphärendruck (also = 380 Quecksilber, oder 4 Atmosphären Ueberdruck), so ist die Tempe des Wassers 152°. Der Druck, den ein solcher Dampf auf beweglichen Kolben ausübt, lässt sich nun aus dem Gewichte der sprechenden Quecksilbersäule leicht berechnen. Für Dampf von 5 A sphären (also bei 152°) und einen Cylinder vom Querschnitt 100 beträgt er z. B. 517 kg. Für andere Temperaturen lassen sic entsprechenden Zahlen leicht aus nachfolgender Tabelle berechnen; genauere Tabelle über die Tension des Wasserdampfes bei 0 bi gaben wir schon auf S. 72.

Dampfdruck des Wassers für Temperaturen von — bis + 200°, in Millimetern Quecksilber.

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 20°	0,9 mm	+ 70°	233,3 mm
— 10°	2,1 „	+ 90°	525,4 „
± 0°	4,6 „	+ 100°	760,0 „
+ 10°	9,1 „	+ 105°	906,4 „
+ 15°	12,7 „	+ 110°	1075,4 „
+ 20°	17,4 „	+ 115°	1269,4 „
+ 25°	23,5 „	+ 120°	1491,3 „
+ 30°	31,5 „	+ 150°	3581 „
+ 50°	92,0 „	+ 200°	11689 „

[1]) In dicken Schichten hat das Wasser eine blaue Farbe, welch Anwesenheit geringer Spuren organischer Substanzen in Grün übe Wasser, welches erheblichere Mengen organischer Stoffe enthält, ersche grossen Massen betrachtet braun.

Die folgende ähnliche Tabelle ist nach Atmosphärendrucken geordnet.

Temperaturen des Wassers bei einem Drucke von 1 bis 20 Atmosphären.

Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur
1	100,0°	4	144,0°
1½	111,7°	6	159,2°
2	120,6°	8	170,8°
2½	127,8°	10	180,3°
3	133,9°	20	213,0°.

In ähnlicher Weise steigen die Drucke beim weiteren Erhitzen, bis die kritische Temperatur oder die absolute Siedetemperatur (S. 29) erreicht wird, welche nach Dewar für Wasser bei 370° liegt; dabei steigt der Druck auf 196 Atmosphären (kritischer Druck).

Ueberhitzter Dampf.

Erhitzt man frei strömenden, unter einfachem Atmosphärendruck stehenden Dampf auf höhere Temperaturen, so erhält man trockenen oder überhitzten Wasserdampf. Der überhitzte Wasserdampf hat die Eigenthümlichkeit, sich beim Austritt in die Luft nicht sofort zu sichtbaren grauen Wolken zu condensiren, weil er sich in Folge seiner hohen Temperatur erst in der Luft vertheilt und dann klar auflöst. Daher ist ein solcher Dampfstrahl unsichtbar, übt aber in Folge seines hohen Wärmeinhaltes sehr starke Wirkungen aus und wird in Laboratorium und Technik häufig angewendet. Einen zweckmässigen Apparat zur Herstellung überhitzten Wasserdampfes im kleinen Maassstabe zeigt Figur 57. Dass der dem erhitzten, spiralig gewundenen Kupferrohr bei *A* entströmende Dampf eine hohe Temperatur (gegen 300°) besitzt, erkennt man am einfachsten, indem man ein Stück Papier in den Dampfstrahl hineinhält, welches dadurch zum Verkohlen gebracht wird.

Fig. 57.



Ueberhitzen von Wasserdampf.

Die latente Wärme des Dampfes beträgt 540,4 Calorien, d. h. um 1 kg Wasser von 100° in 1 kg Dampf von 100° zu verwandeln,

bedarf es einer Wärmemenge, welche genügt, um 540,4 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen oder um etwa 5,4 kg eiskaltes Wasser bis zum Sieden zu erhitzen. Da jede Wärmeeinheit einer Arbeitseinheit von 424 Kilogrammmetern entspricht, so ist ersichtlich, wie grosse Energiemengen in der Dampfmaschine verloren gehen und wie gering dem entsprechend nothwendigerweise der Nutzeffect, namentlich bei einer Niederdruckdampfmaschine, sein muss. Die hohe latente Wärme des Wasserdampfes, die bei der Dampfmaschine diese grossen Verluste verursacht, wird aber andererseits vielfach zu praktischen Zwecken angewendet. Sollen z. B. 1000 kg Wasser von 20 auf 50° erwärmt werden, wozu 30000 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so genügt es, in diese grosse Wassermenge 52 kg Wasserdampf von 100° einzuleiten.

Ausdehnung des flüssigen Wassers.

Erwärmt man einen Liter Wasser von 0° bis 100°, so beträgt das Volumen des heissen Wassers nach den Bestimmungen von Thiesen, Scheel und Sell 1,043 272 Liter. Die Ausdehnung ist in der Nähe des Gefrierpunktes keine regelmässige, das Wasser nimmt vielmehr beim Erwärmen von 0° bis 4° sogar an Volumen ab, erreicht bei dieser Temperatur seine höchste Dichte und dehnt sich erst beim weiteren Erwärmen wieder aus. In der Nähe des Siedepunktes ist die Ausdehnung dagegen gleichmässig und lässt sich durch die Formel

$$0{,}043\,272 + 0{,}000\,798\,(t - 100)$$

ausdrücken.

Specifisches Gewicht des Dampfes

Während 1 cbm Wasser bei 0° 999,8 kg, bei 4° 1000,0 kg und bei 100° 958,6 kg wiegt, ist das Gewicht des gleichen Volumens Wasserdampf von 100° bei Normaldruck nur 0,59 kg; der Wasserdampf nimmt also einen fast 1700mal grösseren Raum ein als das tropfbar flüssige Wasser. Auch beim Uebergange des Wassers in den festen Zustand findet eine erhebliche Ausdehnung statt; während 1 ccm Wasser von 0° 0,999 88 g wiegt, beträgt das Gewicht des gleichen Volumens Eis bei der nämlichen Temperatur nach der Bestimmung von Bunsen nur 0,916 74 g, so dass also aus etwa 92 ccm Wasser 100 ccm Eis entstehen. Diese bedeutende Ausdehnung beim Gefrieren des Wassers ist von ausserordentlicher Wichtigkeit für viele Naturerscheinungen. Auf ihr beruht nicht nur das Zerspringen wassergefüllter Gefässe bei Winterkälte, sondern auch ein wesentlicher Theil der Corrosions- und Verwitterungserscheinungen aller Gesteine, da jeder noch so feine Spalt, in den Wasser eindringen kann, sich alljährlich durch die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Ausdehnung erweitert. Eine weitere Folge der geschilderten Verhältnisse ist die wichtige Thatsache, dass stehende tiefe Gewässer nicht bis auf den Grund durchfrieren, sondern, nachdem das Wasser bei 4° seine grösste Dichte erreicht hat, sich nur oberflächlich weiter abkühlen und sich mit einer schützenden Eisdecke überziehen, welche in Folge ihres niedrigen specifischen Gewichtes nicht nur auf dem Wasser schwimmt, sondern auch noch erhebliche Lasten

und des Eises.

zu tragen vermag. Beim Abkühlen auf Temperaturen unter 0° zieht sich das Eis zusammen, und zwar stärker als andere feste Körper: sein linearer Ausdehnungscoëfficient beträgt 0,000 0375. Trotz dieser verhältnismässig starken Contraction erreicht das Eis aber auch bei niedrigsten Temperaturen nie das specifische Gewicht Eins.

Der Schmelzpunkt des Eises sinkt mit steigendem Drucke.

Wie der Siedepunkt des Wassers, so ist auch sein Schmelzpunkt vom Drucke abhängig, wenngleich die durch mässige Drucke veranlassten Schmelzpunktsveränderungen nur sehr geringe sind. Bei einem Drucke von 13 000 Atmosphären schmilzt Eis nach **Mousson** erst bei −18°. Die Erscheinungen der Regelation, der Gletscherbildung und

Fig. 58.



Fig. 59.



Schneekrystalle.

Gletscherbewegung sind Folgen dieser Veränderlichkeit des Schmelzpunktes des Eises, welche auch das Gleiten auf dem Eise (Schlitten- und Schlittschuhfahrt) ermöglicht. Der **Erstarrungspunkt** des Wassers fällt mit dem Schmelzpunkte des Eises nur dann zusammen, wenn man durch lebhafte Bewegung des abgekühlten Wassers eine Unterkühlung verhindert. Wenn man dagegen durch Auskochen von Luft befreites reines Wasser sehr allmählich abkühlt und dabei der vollkommensten Ruhe überlässt, so kann man seine Temperatur bis auf etwa 20° unter Null erniedrigen, ohne dass es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt dann aber augenblicklich Eisbildung, wobei durch die Krystallisationswärme die Temperatur des entstehenden Eis- und Wassergemisches sofort auf 0° steigt. Da die latente Wärme oder Krystallisationswärme des Wassers 79 Calorien beträgt, so besteht der nun erhaltene Krystallbrei kaum zu einem Viertel aus Eis, zu reichlich drei Vierteln aber aus Wasser von 0°.

Die Eiskrystalle gehören dem hexagonalen System an.

Das Wasser krystallisirt im hexagonalen System, aber gut ausgebildete Krystalle sind schwer zu erhalten. Bereits an den unvollkommensten Krystallgerippen, wie sie uns in den Schneeflocken vorliegen (siehe Figur 58 und 59 a. v. S.), fällt jedoch die stete Wiederkehr der Winkel von 60° und von 120° sofort in das Auge.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten starren Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich in der Regel mehr auf als in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt dann beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heisst dann eine kalt gesättigte Lösung.

Manche Substanzen sind in Wasser so löslich, dass sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich darin aufzulösen. Solche Substanzen zerfliessen an der Luft. Andere, meist gut krystallisirende Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab und zerfallen dabei zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Zerfliessliche und verwitternde Substanzen.

Auch Gase sind in Wasser löslich; sie werden vom Wasser absorbirt. Die Löslichkeit der Gase ist aber nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers, und je grösser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluss- und anderes Wasser, ist kein reines, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen und ausserdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlendioxyd näher kennen lernen werden, aufgelöst. Ausserdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt es aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Theil anorganische Salze, zum Theil organische Stoffe. Ein grösserer Gehalt an gewissen Salzen, namentlich Calciumsalzen, macht das Wasser hart. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack.

Luftgehalt desselben.

Temperatur der Quellen.

Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flusswassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmässige, doch giebt es auch sogenannte heisse Quellen oder Thermen, deren Temperatur + 70 bis + 90° und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geysir auf Island).

Thermen.

Mineralwasser.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige

Wirkungen zuschreibt. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Soolen, Säuerlinge, Eisenquellen u. s. w.

Von der Thatsache, dass gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Platinschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand. Solche Rückstände werden in der Technik häufig als Kesselstein lästig, während reines Wasser sich ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt. Bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts war freilich die Ansicht herrschend, dass auch destillirtes Wasser beim Verdunsten einen erdigen Rückstand hinterlasse und dass sich Wasser, wenn auch nur sehr allmählich, durch Kochen in Erde verwandeln lasse. Erst Scheele bewies klar, dass dieser „erdige Rückstand" nichts anderes als ein „*liquor silicum*", d. h. Wasserglas war, entstanden durch Lösung des Glasgefässes im Wasser. Natürlich wird beim längeren Kochen von Wasser in einem Glasgefässe das Gefäss um so viel leichter, als das Gewicht des „erdigen Rückstandes" beträgt.

Härte des Wassers.

Für den praktischen Gebrauch unterscheidet man hartes und weiches Wasser. Jedes reine Wasser ist weich, d. h. es erzeugt beim Waschen ein weiches Gefühl auf der Haut und wird bei Kochhitze von Körnerfrüchten, Hülsenfrüchten und anderen Pflanzentheilen so leicht aufgenommen, dass die harten Früchte dabei stark anschwellen und weich werden. In geringerem Grade besitzt diese Eigenschaften ein Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält; ein solches Wasser wird daran erkannt, dass es auf Zusatz von wenig Seifenlösung nicht sofort eine schäumende Flüssigkeit bildet, sondern dass erhebliche Mengen von Seife zunächst in Form eines unlöslichen Gerinnsels (fettsaurer Kalk) niedergeschlagen werden und erst auf weiteren Seifenzusatz Schäumen eintritt. Die Reinigung solches harten Wassers, welches an sich sowohl zum Waschen als auch zur Speisung von Dampfkesseln untauglich ist, wird unter Calcium beschrieben werden.

Regen- und Schneewasser.

Das Regenwasser und das Schneewasser ist zwar ein sehr weiches, kalkfreies, aber deswegen doch noch nicht ganz reines Wasser. Regenwasser führt viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst oder als Staub mit herab und enthält immer kleine Mengen von Ammoniumnitrit.

Leitfähigkeit des Wassers.

Absolut reines Wasser leitet den elektrischen Strom nicht, aber schon ausserordentlich geringe Beimengungen ändern diese Eigenschaft in auffallend starkem Grade. Man hat daher in der Bestimmung des Leitvermögens eine ausgezeichnete Methode, um die Reinheit eines Wassers zu prüfen, da der ausserordentlich hohe Widerstand, den das Wasser dem galvanischen Strome entgegenstellt, durch die minimalsten Verunreinigungen bereits bedeutend abnimmt. Namentlich erzeugen

Leiter zweiter Classe.

geringe Mengen von Säuren und von Salzen eine erhebliche Leitfähigkeit des Wassers. Wie bei allen Leitern zweiter Classe — so nennt man die feuchten Leiter im Gegensatze zu den metallischen Leitern —, so erfolgt auch bei dem so leitend gemachten Wasser der Transport der Elektricität gleichzeitig mit dem Transport von Materie: an der Anode tritt Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff auf. Es hat in diesen Fällen anscheinend also eine directe Zersetzung des Wassers statt, an der sich die zugesetzte Säure oder das zugesetzte Salz gar nicht betheiligt. Ob dem wirklich so ist, werden wir erst entscheiden können, wenn wir die elektrochemischen Erscheinungen im Zusammenhange ins Auge fassen.

Zersetzung des Wassers durch Hitze.

Ueberhitzter Wasserdampf (S. 143) ist bei sehr hohen Temperaturen nicht beständig, sondern zerfällt in seine Elemente. Dieser Zerfall, oder, wie man sich in solchen Fällen ausdrückt, die Dissociation des Wassers beginnt ungefähr bei Silberschmelzhitze (954°) bemerkbar zu werden, ist bei 1100 bis 1200° kräftig und wird nach Deville vollständig, wenn man die Temperatur über 2500° steigert. Dieser Umstand ist sehr wichtig für die chemischen Vorgänge in der Knallgasflamme. Die Umsetzung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ist eine umkehrbare Reaction, neben der Zersetzung des Wasserstoffmolecüls und des Sauerstoffmolecüls, die durch die Gleichung

Wesen umkehrbarer Processe.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

geschildert wird, findet auch eine Zersetzung des durch Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gebildeten Wassers statt, wobei sich die freiwerdenden Atome wieder zu Wasserstoffgasmolecülen und Sauerstoffgasmolecülen vereinigen:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2.$$

Da die Tendenz zu der letzteren Umsetzung mit steigender Temperatur immer zunimmt, so kann die Temperatur der Knallgasflamme einen bestimmten Werth nicht übersteigen und ihr pyrometrischer Effect bleibt daher ein relativ niedriger, wenn man die Temperaturen des Hochofens oder gar des elektrischen Ofens zur Vergleichung heranzieht. Wäre die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff keine umkehrbare Reaction, so müsste nach der Verbrennungswärme des Wasserstoffs (S. 122) und der specifischen Wärme des Wasserdampfes (letztere beträgt 0,36 für constantes Volumen und 0,475 für constanten Druck) die Temperatur der Knallgasflamme etwa 10000° betragen; zieht man dagegen die eben erörterten Verhältnisse in Betracht, so sieht man sofort ein, dass sie in Wirklichkeit 2500° niemals wird erreichen können. Von verschiedenen Beobachtern sind über die Temperatur der Knallgasflamme recht verschiedene Angaben gemacht worden, die aber dieser Folgerung keineswegs widersprechen, sondern alle unter 2400° bleiben; als Mittel wird man 2000° annehmen dürfen.

Temperatur der Knallgasflamme.

Bildung von Knallgas aus überhitztem Wasserdampf.

Da der bei Weissgluth dissociirte Wasserdampf sich bei Gelbgluth oder Rothgluth sofort wieder rückbildet, so lässt sich die Dissociation ohne Weiteres nur durch die Volumzunahme des überhitzten Dampfes zeigen. Ist die Dissociation vollständig, so entstehen aus 2 Litern Wasserdampf 3 Liter Knallgas, die anomale Ausdehnung ist also eine sehr erhebliche. Da Wasserstoffgas durch Thonröhren und durch Platinröhren viel schneller diffundirt als Sauerstoffgas, so lässt sich das aus überhitztem Wasserdampf entstandene Gasgemisch auch auf mechanischem Wege trennen, ehe die Wiedervereinigung stattfindet. Noch einfacher lässt sich Knallgas aus Wasser erhalten, indem man eine kleine Kugel geschmolzenen Platins in das Wasser fallen lässt. Die weissglühende Metallkugel umgiebt sich dann mit einer heissen Gashülle und das durch Dissociation entstandene Knallgas kühlt sich im Wasser zu schnell ab, als dass es sofort wieder verbrennen könnte; man kann daher das an einem erbsengrossen Platintropfen entwickelte Knallgas direct in einem im Wasser umgestülpten Reagirröhrchen auffangen. Dieser von Grove angegebene Versuch ist in mancher Hinsicht wichtig für die Technik; er illustrirt die Thatsache, dass sich z. B. weissglühende Eisenmassen nicht in kaltes Wasser eingiessen lassen, ohne dass gewaltige und verheerende Explosionen eintreten.

Chemische Zersetzungen des Wassers.

Ausser durch den elektrischen Strom und durch hohe Temperatur wird das Wasser auch durch Metalle zersetzt, welche sich seines Sauerstoffs bemächtigen (S. 118). Umgekehrt verbindet sich das Fluorgas, wenn man es in Wasser einleitet, sofort mit dem Wasserstoff zu Flusssäure, indem Sauerstoff frei wird:

$$2\,H_2O + 2\,F_2 = 4\,HF + O_2.$$

Chemische Technik und Experimente.

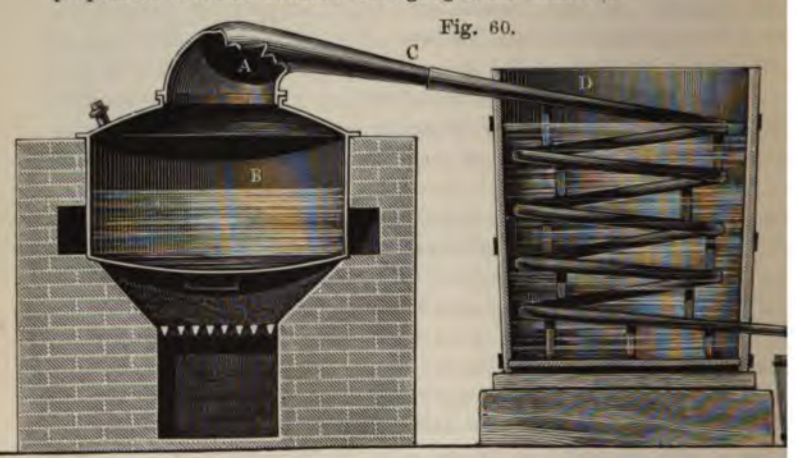
Destillation des Wassers im Grossen.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grossen wird mittelst verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Figur 60 (a. f. S.) eine der älteren Constructionen versinnlicht.

Das Destillationsgefäss ist eine grosse kupferne Blase B, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase schliesst sich der sogenannte Helm A an, der bei C an das kupferne Kühlrohr D anschliesst. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst abgekühlt, verdichtet, und fliessen aus der Mündung als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäss O. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein. Eine vollkommenere Ausnutzung des Heizmaterials wird durch die Anwendung von Röhrenkesseln erzielt. Diese Dampfkessel werden für einen Druck von 5 bis 15 Atmosphären construirt und das Wasser dem entsprechend darin auf Temperaturen von etwa 150 bis 200° erhitzt. Für Laboratorien, in welchen gespannter Dampf nicht zur Verfügung steht, oder in denen der Dampfkessel nicht alle Tage geheizt wird, empfiehlt sich der von mir con-

struirte, in beistehender Figur 63 abgebildete Dampfkessel für Gasfeuer[ung], mit welchem man selbst bei Speisung mit ganz kaltem Wasser inner[halb] 15 Minuten Dampf von 1 bis 2 Atmosphären Ueberdruck erhält, der [für] präparative Zwecke weiterer Reinigung nicht bedarf[1]).

Fig. 60.



Destillation von Wasser.

Wasserbäder.

Die in der Laboratoriumspraxis vielfach verwendeten Wasserb[äder] dienen namentlich dazu, Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige Stoffe aufgelö[st ent]halten, abzudampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die [gelöst] gewesenen Stoffe in starrer Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe d[erart], dass sie sich bei einer 100° übersteigenden Temperatur zersetzen, so dar[f das]

Fig. 61.

Fig. 62.



Wasserbäder.

Wasserbäder.

Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, bei welcher Temperatur leicht höher steigt; auch können auf diese Weise, indem die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Spritzen Verluste

[1]) Vergl. „Die Benutzung gespannten Dampfes im Laboratorium" (mann, Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate, Stuttgart, 1894. S. 6 bis 11).

stehen, die namentlich bei quantitativen Analysen aufs Sorgfältigste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder. Dies sind in ihrer einfachsten Construction kupferne Kesselchen mit übergreifendem Rande, von der in Figur 61 abgebildeten Form. Beim Gebrauche werden dieselben, mit Wasser nahezu gefüllt, auf einem passenden Dreifuss erhitzt und nun die Schale mit der abzudampfenden Flüssigkeit auf das kupferne Kesselchen gestellt. Da eine siedende Flüssigkeit die constante Temperatur ihres Siedepunktes beibehält, so lange sie nicht gänzlich verdampft ist, und da das Wasser bei 100° C. siedet, so kann die Temperatur des Wassers im Wasserbade auch nicht höher steigen und die darauf gestellte, abdampfende Flüssigkeit kann ebenfalls nicht heisser werden. Figur 62 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Fig. 63.



Dampfkessel für Gasfeuerung. (Höhe ohne Brenner und Schornstein ³/₄ m, Durchmesser im Lichten 300 mm, aussen etwa 400 mm.) *P* Speisepumpe, *M* Manometer, *V* Sicherheitsventil, *H H* Dampfausströmungshähne, *G* Gasbrenner, *E* Einströmungsöffnung für Gas.

Constante Wasserbäder.

In neuerer Zeit hat man Wasserbäder construirt, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie selbst mit einem sehr kleinen Brenner in zwei bis drei Minuten zum Sieden kommen, mit minimalem Gasverbrauch arbeiten und eines Nachfüllens von Wasser nicht bedürfen, da sie sich selbstthätig ständig bis zu einem bestimmten Niveau mit Wasser gefüllt erhalten. Figur 64 (a. f. S.) zeigt die zweckmässigste Einrichtung eines solchen constanten Wasserbades. Das kleine cylindrische Bassin *B* wird durch die Mariotte'sche Flasche *M* ständig mit destillirtem Wasser versorgt. Durch Verschieben des Glasrohres *g* lässt sich der Apparat

leicht so reguliren, dass nur der wenige Cubikcentimeter fassende Th
stets mit Wasser gefüllt ist, da nach den Gesetzen des hydrostatischen Dr
der Wasserstand in *B* sich stets in demselben Niveau mit dem Endpun
des Glasrohres *g* befinden muss. Das kleine cylindrische Bassin *B* ist

Fig. 64.



Constantes Wasserbad[1]) mit Mariotte'scher Flasche.

nur der unterste Theil eines grösseren, conisch geformten Wasser-
richtiger Dampfbades aus Kupfer, welches auf dem eisernen Drei
ruht und mit den Porcellanringen *R* zugedeckt werden kann. Ein sehr
Bunsenbrenner (Reischauer's mikrochemischer Brenner) *b* dient zur Erhitzung. Durch eine einzige grössere Mariotte'sche Flasche kann natürlich eine beliebig grosse Anzahl von Wasserbädern mit destillirtem Wasser versorgt werden.

Fig .66.



Einfacher Appara
zur elektrolytischen V
zersetzung.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers zeigt der von Buff angegebene Apparat, Figur 65. Der Glascylinder *A* ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnungen *cc* gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähte *ff* endigen. Der untere, gebogene Theil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung *g* wird das zu zersetzende, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Wasser eingefüllt. Wird der Strom geschlossen, so entwickelt sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch
der Hähne *dd* kann man die Gase austreten lassen und ihre Eigenschaften
Will man darauf verzichten, so genügt die durch Figur 66 erläuterte Anor

[1]) Solche Wasserbäder fertigt Kupferschmiedemeister Tietz, Hal
(Kuhgasse 9).

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2.

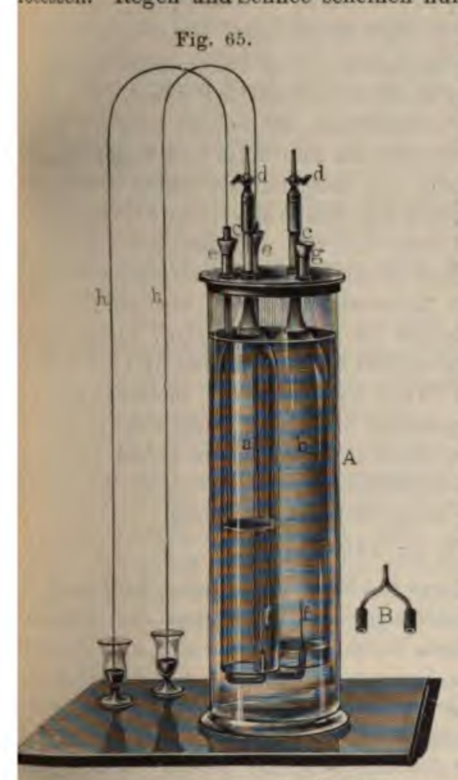
Synonyma: Wasserstoffperoxyd; Eau oxygénée (franz.).

Moleculargewicht $H_2O_2 = 33,76$. Specif. Gew. 1,50 (auf Wasser = 1 bezogen).
rocentische Zusammensetzung: 94,08 Proc. Sauerstoff, 5,92 Proc. Wasserstoff.

Vorkommen und Bildung.

Wasserstoffsuperoxyd findet sich in sehr geringer Menge in der tmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen und ntsteht bei vielen in Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydationsrocessen. Regen und Schnee scheinen nur selten frei von Wasserstoffsuperoxyd zu sein, sie enthalten davon 0,04 bis 1 mg im Liter. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in Regenwasser ist um so grösser, je grösser die Tropfen sind; Platzregen pflegt verhältnismässig am meisten Wasserstoffsuperoxyd zu enthalten. Nach Wurster soll sich Wasserstoffsuperoxyd ganz allgemein bei der Lebensthätigkeit des pflanzlichen und thierischen Protoplasmas bilden, indessen kann dies noch nicht als sicher bewiesen betrachtet werden. Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleinen Mengen bei der Verbrennung von Wasserstoff, von Kohlenwasserstoffen, von Kohlenoxyd und von Cyan, namentlich wenn die Verbrennungsproducte sofort mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden; bei der langsamen Oxydation von Palladiumwasserstoff, n Phosphor sowie von vielen Amalgamen. Da Ozon bei Gegenwart von asser leicht in Wasserstoffsuperoxyd übergeht (S. 112), so lässt sich s Wasserstoffsuperoxyd natürlich überall da nachweisen, wo bei genwart von Wasser zur Bildung von Ozon Gelegenheit gegeben rd, also z. B. wenn Terpene mit Wasser und Luft in Berührung racht werden.

Fig. 65.



Wasserzersetzung im Buff'schen Apparate.

Darstellung.

Durch Eintragen von Natriumsuperoxyd in eiskalte verdünnte neralsäuren erhält man Wasserstoffsuperoxyd z. B. nach der Gleichung

$$2\,NaO + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O_2,$$

aber das so gebildete Superoxyd ist schwer von gleichzeitig entstandenem Natriumsalz zu trennen. Zur Darstellung einer reinen wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd trägt man Baryumsuperoxyd oder besser Baryumsuperoxydhydrat unter äusserer Kühlung mit Eis in kalte verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser ein, durch welches ein Strom von Kohlensäuregas hindurchgeht. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4,$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3.$$

Eine nach diesem Verfahren dargestellte, etwa 3procentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ist das käufliche technische Product. Um daraus reines Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, concentrirt man die Lösung, welche frei von alkalischen Substanzen sein muss und keine Spur von Schwermetallverbindungen oder von suspendirten festen Partikelchen enthalten darf, durch Abdampfen auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 75° auf etwa 50 Proc. und destillirt sie dann im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 10 bis 70 mm, wobei zuerst fast nur Wasser, dann reines Wasserstoffsuperoxyd übergeht.

Eigenschaften.

Reines Wasserstoffsuperoxyd ist eine dickflüssige, klare, farblose Flüssigkeit, welche nach Spring das specifische Gewicht 1,4996 besitzt und unter einem Drucke von 26 mm bei 69° siedet. In dicken Schichten erscheint das Wasserstoffsuperoxyd blau, und zwar stärker blau als das Wasser, ebenso wie das Ozon eine intensivere Farbe hat als der Sauerstoff. Das reine Wasserstoffsuperoxyd lässt sich einige Zeit aufbewahren, zersetzt sich aber dann nach der Gleichung

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Reines Wasserstoffsuperoxyd ist explosiv und leicht zersetzlich.

Diese Zersetzung tritt besonders rasch, mitunter unter heftiger Explosion ein, wenn das Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz rein ist, durch fein vertheilte feste Substanzen, durch Erschütterungen oder gar durch unvorsichtiges Erhitzen zur Sauerstoffentwickelung veranlasst wird. Da das Wasserstoffsuperoxyd organische Substanzen mit der grössten Heftigkeit, häufig unter Entflammung oxydirt, so ist auch der in der Luft stets enthaltene Staub für das Präparat bereits verhängnisvoll. Schliesst man es dagegen von der Luft völlig ab, indem man es in luftdicht verschlossene Flaschen bringt, so entwickelt sich durch das bei der Zersetzung des Hyperoxyds gebildete Sauerstoffgas ein sehr starker Druck, der heftige Explosionen veranlassen kann.

Die technische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd enthält etwa 3 Proc.

Aus allen diesen Gründen lassen sich die Eigenschaften des reinen, wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds nur unter Innehaltung aussergewöhnlicher Vorsichtsmaassregeln studiren. Viel genauer sind die Eigenschaften einer 3procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung bekannt, welche im Grossen dargestellt wird und eine ausgedehnte technische Verwendung findet. Eine solche Lösung ist fast so dünnflüssig wie

Wasser, unterscheidet sich aber vom Wasser sofort durch ihren eigenthümlichen, charakteristischen Geschmack. Sie ist monatelang, ja bei vorsichtiger Zubereitung selbst jahrelang unverändert haltbar; enthält sie aber, was bei technischen Producten nicht selten der Fall ist, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde oder Kieselsäure, so fällt auch die verdünnte technische Wasserstoffsuperoxydlösung schnell der Zersetzung anheim. Um diese zu verhüten, fällt man die genannten Verunreinigungen durch Zusatz von wenig Barytwasser, filtrirt den Niederschlag ab, säuert mit Schwefelsäure an und filtrirt nochmals vom schwefelsauren Baryum. Die so erhaltene schwach saure Wasserstoffsuperoxydlösung erweist sich in der Praxis haltbarer als eine ganz reine. Denn wenn man reine neutrale Wasserstoffsuperoxydlösungen in Glasgefässen aufbewahrt, so nehmen sie bald aus dem Glase Alkali auf, unter dessen Einwirkung sie sich dann zersetzen.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches ähnlich wie das Ozon Pflanzenfarben bleicht und aus Jodkaliumlösung freies Jod abscheidet; das bei dem Ozon bereits besprochene Jodkaliumstärkepapier wird auch durch Wasserstoffsuperoxyd gebläut.

Arsen und arsenige Säure oxydirt das Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd.

Zersetzung durch Berührung mit Metallen und Oxyden.

Wird das Wasserstoffsuperoxyd mit fein zertheiltem Platin, Gold, Silber, Osmium, oder mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei, und gewöhnliches Wasser bleibt zurück, ohne dass die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuperoxyde aber eine Säure zu, so geht auch die Hälfte des Sauerstoffs von ersterem gasförmig fort, und es bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und entweichenden Sauerstoff zersetzt; mit dem letzteren entweicht aber auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwickelung. Auch manche organische Substanzen, wie Blut oder der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxydes. Fügt man zu dem Wasserstoffsuperoxyde, wenn es sich durch Erwärmen, oder durch Contact mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen, bewirken noch viele andere eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes,

Bildung.

Stickstoff entwickelt sich bei einigen im Erdinneren vor sich gehenden Zersetzungsprocessen anscheinend aus den im Urgestein enthaltenen Nitriden, und wird daher von manchen Quellen, Fumarolen und Vulcanen exhalirt, aber in nicht sehr grosser Menge und nie in ganz reinem Zustande. Auch bei der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird nie aller Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen und Nitraten aufgespeichert, sondern ein Theil entweicht als Gas. Speciell unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen (salpeterzerstörende Bacterien) gehen oft grosse Mengen des im Stallmist vorhandenen gebundenen Stickstoffs zum Schaden des Landwirthes als freier Stickstoff in die Luft.

Stickstoff entsteht ferner, wenn wir der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff entziehen, was z. B. durch brennenden Phosphor oder durch glühendes Kupfer geschehen kann:

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5;$$
$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO.$$

Bereits in der Kälte vermag eine salzsaure Lösung von Chromchlorür der Luft ihren Sauerstoff zu entziehen:

$$4\,CrCl_2 + 4\,HCl + O_2 = 4\,CrCl_3 + 2\,H_2O.$$

Aehnlich wirkt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure.

Einige derartige Oxydationen werden in der Technik im grossen Maassstabe ausgeführt, wobei der Stickstoff in Massen als nutzloses Nebenproduct entweicht; so z. B. bei der hüttenmännischen Darstellung der Bleiglätte und bei dem Treibherdprocess:

$$2\,Pb + O_2 = 2\,PbO$$

und bei der Braunsteinregenerirung nach dem Weldonverfahren:

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 = 2\,MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Darstellung reinen Stickstoffs.

Nach allen diesen Methoden gelingt es aber nicht, aus der Luft reines Stickgas zu gewinnen. Wenn man auch alle sonstigen Beimengungen sorgfältig entfernt hat, so bleibt doch der Luftstickstoff immer noch mit etwa 1 Proc. Argon verunreinigt, und dieses lässt sich nicht beseitigen, da ein Absorptionsmittel für Argongas nicht bekannt ist. Man erkennt diese Verunreinigung daran, dass der Luftstickstoff ein zu hohes specifisches Gewicht zeigt; 1 Liter argonhaltiger Luftstickstoff wiegt 1,2572 g, also fast 7 mg mehr als reiner Stickstoff. Zur Darstellung reinen Stickgases ist man daher auf chemische Methoden angewiesen. Entweder geht man von einer Wasserstoffverbindung des Stickstoffs aus, der man ihren Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzieht, oder von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche man der Reduction unterwirft. So kann man Stickgas bei der nöthigen Vorsicht (siehe unten) durch Einleiten von Chlorgas in überschüssiges wässeriges Ammoniak darstellen, wobei als Nebenproduct Salmiak auftritt:

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2.$$

Noch einfacher gewinnt man das Gas durch Erwärmen einer concentrirten Auflösung von Ammoniumnitrit, wobei dieses Salz glatt in Wasser und Stickgas zerfällt:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Statt des Ammoniumnitrits, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht vorräthig gehalten werden kann, wendet man der Bequemlichkeit halber eine Mischung gleicher Molecüle Natriumnitrit und Chlorammonium an. Auch einige organische (d. h. kohlenstoffhaltige) Stickstoffverbindungen eignen sich ausserordentlich zur Gewinnung von Stickgas. Neben Kohlendioxyd, von dem es leicht zu trennen ist, entsteht das Gas z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

Auf andere organische Basen wirkt die salpetrige Säure nicht sofort unter Stickgasentwickelung ein, sondern es entstehen zunächst stickstoffreiche Körper, welche als **Diazoverbindungen** bezeichnet werden und die Eigenthümlichkeit besitzen, beim Erwärmen ihren gesammten Stickstoff in Gasform abzugeben. Einige dieser Diazoverbindungen, wie z. B. die Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure, sind leicht darzustellen und haltbar genug, um als bequemes Material zur Gewinnung von Stickgas zu dienen.

Ursprung der Namen Stickstoff, Azote, Azo-, Diazo- und Nitroverbindungen.

Die Eigenschaft des Stickgases, die Athmung nicht zu unterhalten, ist die Veranlassung gewesen, diesem Grundstoff den deutschen Namen **Stickstoff**, lateinisch *azotum*, französisch *azote* (vom griechischen ζωτικός, *zotikos*, das Leben erhalten mit vorgesetztem α privativum) zu ertheilen. Derselbe Stamm kehrt bei den Namen **Azoverbindungen** und **Diazoverbindungen** wieder, mit denen organische Substanzen belegt werden, welche je zwei Stickstoffatome in ihrem Molecül enthalten. Eine andere Gruppe von Stickstoffverbindungen, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe bilden, bezeichnet man als **Nitroverbindungen**, um anzudeuten, dass sie Abkömmlinge der Salpetersäure sind. In Folge einer eigenthümlichen Verwirrung der Begriffe ist nämlich im Mittelalter das Wort Nitrum, welches im Alterthume Alkali bedeutet und ursprünglich mit Natron identisch ist, für den Salpeter angewendet und auch auf die Säure des Salpeters (*acidum nitricum*) übertragen worden, die gar kein Alkali mehr enthält. Dadurch findet auch der Name **Nitrogenium** (von *nitrum* und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge), der nach dem Vorschlage von **Chaptal** (1756 bis 1832) ebenfalls für Stickstoff gebraucht wird, seine Erklärung.

Nitrogenium.

Physikalische Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, welches sich durch sein Aussehen von der atmosphärischen Luft ebenso wenig unterscheiden lässt, wie der Sauerstoff und der Wasserstoff. Als der Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft ist er dieser auch in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich ähnlich. Er ist nur ein wenig leichter als die Luft und besitzt eine etwas grössere

Strahlenbrechung. In Wasser ist das Stickgas nur sehr wenig löslich: 1 Liter Wasser löst bei 10° 16,1 ccm, in Alkohol ist es etwas leichter löslich als in Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Stickstoff ein permanentes Gas, seine kritische Temperatur liegt 146° unter Null; bei dieser Temperatur verflüssigt er sich bei einem Drucke von 35 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei — 194° siedet, also 10° niedriger als der Sauerstoff, aber 49° höher als der Wasserstoff. Wir sehen also, dass das leichteste dieser drei Gase den niedrigsten Siedepunkt, das schwerste den höchsten Siedepunkt besitzt. Das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs ist, ebenso wie dasjenige des flüssigen Sauerstoffs, in sehr hohem Grade von der Temperatur, aber nur in geringem Grade von dem Druck abhängig; bei — 194° beträgt es 0,885 (bezogen auf Wasser = 1).

[illegible]

Im Gegensatz zu dem Wasserstoff und dem Sauerstoff, welche bei keiner bekannten Temperatur zum Erstarren zu bringen sind, krystallisirt der verflüssigte Stickstoff leicht, wenn man ihn in einen luftverdünnten Raum bringt und dadurch die dieser Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck eigene Temperatur von — 194° um weitere 20° erniedrigt. Der Schmelzpunkt des festen Stickstoffs liegt bei — 214°. Bei 4 mm Druck siedet aber der Stickstoff schon bei etwa — 225°, also im festem Zustande. Wir haben hier den festen Stickstoff im Vacuum unter ähnlichen Verhältnissen vor uns, wie wir sie z. B. beim Phosphorpentachlorid, auch beim Campher und beim Jod unter [illegible] ermedrigtem Atmosphärendruck beobachten können: erhitzen wir diese Körper, so verwandeln sie sich in Dampf, ohne vorher zu schmelzen, weil ihr Siedepunkt niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt[1]).

[illegible] ist das Stickgas dadurch ausgezeichnet, [illegible] zu bringen ist. Sauerstoff und Wasserstoff [illegible] bei gewöhnlicher Tempe[illegible] weil sie sich nicht im Ent[illegible] Zustande, sondern im zwei[illegible] Während aber die besprochenen [illegible] sind im Stickgase die [illegible] verknüpft, dass [illegible] im Stande sind, [illegible] wenigen Substanzen [illegible] brennt, d. h. sich [illegible] Stickstoff zu einer

[illegible] geschlossenen [illegible] Druck, so sehen [illegible] wir [illegible] erstarren

chemischen Verbindung vereinigt. Solche Verbindungen, welche aus erhitzten Metallen mit Stickstoff entstehen, nennt man **Nitride**. Ausser dem Lithium absorbirt auch das Magnesium bei Glühhitze lebhaft Stickgas unter Bildung eines Magnesiumnitrids nach der Gleichung:

Nitride.

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

Auch das Bor und das Silicium verbindet sich in der Hitze mit Stickstoff.

Indifferenz des Stickgases.

Damit ist aber die Zahl derjenigen Stoffe, welche durch einfache Berührung das Stickgas in Stickstoffverbindungen überzuführen vermögen, ziemlich erschöpft. Die vielen Substanzen, welche wir als **brennbar** bezeichnen, weil sie, an der Luft erhitzt, in lebhafter, sich spontan fortpflanzender Flammenreaction verändern, verbinden sich dabei, wie wir gesehen haben (S. 92 bis 94), lediglich mit dem Sauerstoff, der kaum ein Viertel der Luft ausmacht; der Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft, der Stickstoff, bleibt bei allen diesen Verbrennungserscheinungen gänzlich unverändert. Tauchen wir daher eine brennende Kerze, brennenden Schwefel oder brennenden Phosphor in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäss, so erlischt die Flamme sofort. Da die Athmung auf Vorgängen beruht, welche den Verbrennungserscheinungen durchaus analog sind, so vermag das Stickgas natürlich auch nicht die Athmung zu unterhalten; Thiere, die in einen mit Stickstoff gefüllten Raum gebracht werden, ersticken darin. Der Tod dieser Thiere tritt lediglich durch Mangel an Sauerstoff ein, indem das blaue venöse Blut in der mit Stickgas angefüllten Lunge keine Gelegenheit findet, sich in sauerstoffhaltiges rothes arterielles Blut umzuwandeln. Stickstoff ist ungiftig; die Thiere gehen nicht etwa an irgend welchen schädlichen Wirkungen des Stickgases zu Grunde, sondern lediglich durch den Mangel an dem zur Athmung nothwendigen und durch keine andere Luftart ersetzbaren Sauerstoffgase.

Stickstoff vermag die Athmung nicht zu unterhalten, ist aber ungiftig.

Wie sich der Stickstoff vom Sauerstoff dadurch charakteristisch unterscheidet, dass er Athmung und Verbrennung nicht unterhält, so kann er auch mit Wasserstoff nicht verwechselt werden, sobald man seine chemischen Eigenschaften prüft: Wasserstoff ist brennbar und giebt mit Sauerstoff ein explosives Gasgemisch, Stickgas vereinigt sich auch bei Weissglühhitze nicht mit Sauerstoffgas.

Chemische Unterschiede des Stickstoffs von den anderen Hauptgasen.

Man würde nun aber vollkommen fehlgreifen, wenn man aus den geschilderten Thatsachen den Schluss ziehen wollte, dass es überhaupt nur sehr wenige Stickstoffverbindungen giebt und dem Stickstoff z. B. die Fähigkeit absprechen wollte, Sauerstoffverbindungen und Wasserstoffverbindungen zu liefern, weil er im **Gaszustande** sich dem Sauerstoffgas und dem Wasserstoffgas gegenüber indifferent zeigt. Wir haben es vielmehr wesentlich der grossen Energie, mit der die beiden Stickstoffatome zu einem Stickgasmolecül verbunden sind, zuzuschreiben, wenn dieser Körper sich als ein in so hohem Grade inertes Gas erweist. Lockern wir die Bindung der beiden Stickstoffatome durch die Ein-

wirkung der elektrischen Entladung, so wird das Gas sofort reactionsfähig und vermag sich mit beigemengtem Wasserstoffgas zu Ammoniak, mit beigemengtem Sauerstoffgas zu einem Trioxyd (salpetriger Säure) und zu einem Pentoxyd zu vereinigen. Aehnliche Vorgänge vollziehen sich bei den elektrischen Gewitterentladungen in der Atmosphäre, wo zwar kein freier Wasserstoff, aber Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff mit einander in Berührung sind, und führen zur Bildung von Ammoniunitrit und Ammoniumnitrat.

Gebundener und freier Stickstoff.

Ist das Stickgasmolecül erst einmal gesprengt, das Stickstoffatom mit anderen Atomen in Bindung getreten, so zeigt es in diesen keine Spur von jener Trägheit, welche man beim Stickgas beobachtet. Im Gegentheil, Stickstoffverbindungen sind allen chemischen Veränderungen: der Oxydation, der Reduction, der Condensation zu grösseren und dem Zerfall in kleinere Molecüle meist ausserordentlich leicht zugänglich, und mit diesen Eigenschaften hängt es zusammen, dass der gebundene Stickstoff eine überaus wichtige Rolle im Pflanzen- und Thierkörper spielt. Das Thier vermag, wie wir gesehen haben, bei der Athmung wohl den Sauerstoff, aber nicht den Stickstoff der Luft für seinen Stoffwechsel nutzbar zu machen; der ganze Stickstoffbedarf des Thierkörpers wird aus dem in den Pflanzen, namentlich in den Keimen und Samen aufgespeicherten Vorrath an gebundenem Stickstoff gedeckt. Die Pflanze nimmt dagegen wieder den thierischen Stickstoff auf, welcher im Dünger dem Acker zugeführt wird, so dass der gebundene Stickstoff in der organischen Welt einen ständigen Kreislauf durchmacht. Ursprünglich entstammt der ganze Schatz an gebundenem Stickstoff zum weitaus grössten Theile jedenfalls dem bei der Verwitterung der Felsarten auftretenden Ammoniak (siehe unten).

Rückgang des gebundenen Stickstoffs in Stickgas.

Der Vorrath an gebundenem Stickstoff erleidet aber, wie wir bereits gesehen haben (S. 158), ständig auf der ganzen Erdoberfläche eine erhebliche Verminderung durch den Zerfall von Stickstoffverbindungen unter Bildung von Stickgas. Stände diesen grossen und ständigen Verlusten lediglich die Neubildung von Ammoniak durch weitergehende Verwitterung der Gesteine gegenüber, so müssten wir bei dem geringen Gehalt der Felsarten an gebundenem Stickstoff befürchten, dass das Quantum vorhandener Stickstoffverbindungen sich rasch vermindere, was den Untergang pflanzlichen und thierischen Lebens bedeuten würde. Auch die oben erwähnte Bildung von Stickstoffverbindungen bei Gewitterentladungen ist ihrer Menge nach zu gering, als dass sie den angedeuteten Process wesentlich aufhalten könnte.

Von höchster Bedeutung für die Chemie des Stickstoffs war daher die Entdeckung Hellriegel's, dass wir in den Leguminosen Pflanzen besitzen, welche, in Symbiose mit gewissen Wurzelbacterien, das vermögen, wozu wir in unseren Laboratorien nicht im Stande sind, das Stickstoffmolecül bei gewöhnlicher Temperatur und ohne ge-

Stickgas aus Ammoniak mit Chlor.

Eine Methode, reines argonfreies Stickstoffgas zu erhalten, besteht, wie bereits oben erwähnt wurde, darin, Ammoniak durch Chlor zu zersetzen. Die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. Den dazu dienenden Apparat veranschaulicht Figur 69.

In dem Kolben wird aus Kaliumdichromat und Salzsäure Chlorgas entwickelt und dieses in eine mit concentrirtem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Woulff'sche Flasche geleitet. Das Ammoniak reagirt damit unter Entwickelung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen, zuweilen unter Feuererscheinung. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten und dahin zu sehen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Molecüle Chlor 2 Molecüle Ammoniak zersetzen, werden 6 Molecüle Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit 6 weiteren Molecülen des überschüssig vorhandenen

Fig. 69.



Stickgas aus Ammoniak mit Chlor.

Ammoniaks zu Salmiak vereinigen. Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so wirkt dieses auf den Salmiak unter Bildung des höchst explosiven Chlorstickstoffs ein. Man muss daher dafür sorgen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse verhanden ist. Bei Verwendung einer Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt ist erfahrungsmässig die genügende Sicherheit vorhanden, wenn wir auf 250 g Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als 25 g Dichromat und 100 g concentrirte Salzsäure zur Chlorentwickelung verwenden.

Aus diesen Gründen ist das Verfahren zur Darstellung des Stickstoffs durch Erwärmen einer Lösung von Natriumnitrit mit Chlorammonium bei Weitem vorzuziehen. Man füllt 70 g festes Nitrit in einen Kolben, übergiesst mit einer lauwarmen concentrirten Lösung von 53 g Salmiak und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Kaliumnitrit darf in diesem Falle statt des Natriumnitrits nicht angewandt werden, da das Kaliumsalz im Handel nicht alkalifrei zu haben ist.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Thiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Thiere, in dieses Gas eingesperrt, einige Zeit, und die Prägnanz des Versuches geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Bei der Besprechung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 60) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass der Stickstoff sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt. Die Zusammensetzung dieser fünf Verbindungen entspricht folgenden Formeln:

Stickstoffpentoxyd . . . . N_2O_5 ,
Stickstoffdioxyd . . . . . . NO_2 ,
Stickstoffsesquioxyd . . . N_2O_3 ,
Stickoxyd . . . . NO ,
Stickoxydul . . . . N_2O .

Von Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind drei bekannt, nämlich:

Stickwasserstoffsäure . . . N_3H ,
Hydrazin . . . . N_2H_4 ,
Ammoniak . . . . NH_3 .

Binäre Verbindungen.

Wenn sich ein Element mit einem anderen vereinigt, so nennt man das Product eine binäre Verbindung. Würde sich jedes der bekannten vierundsiebenzig Elemente mit jedem anderen nur zu einem einzigen Verhältnisse verbinden, so wäre die Zahl der binären Combinationen 2701. Sie wächst aber, wie leicht ersichtlich, durch die eben erörterten, mit dem Gesetze der multiplen Proportionen zusammenhängenden Verhältnisse auf ein Vielfaches der genannten Zahl. Gleichwohl wäre das Gebiet der Chemie ein dürftiges zu nennen, wenn wir es lediglich mit den 74 Elementen und einigen Tausenden binärer Verbindungen zu thun hätten. Die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der stofflichen Erscheinungen in der Natur kommt erst dadurch zu Stande, dass die Atome vieler Elemente im Stande sind, mehrere verschiedene andere Atome zu binden und dass gewisse Elementaratome die Eigenthümlichkeit besitzen, sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden zu vereinigen. Beide Eigenschaften treten uns zuerst bei dem Stickstoffatome entgegen und bedürfen daher hier einer näheren Besprechung.

Complexe Verbindungen.

Sowohl die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, als auch diejenigen mit Sauerstoff zeigen in ihrem chemischen Verhalten nicht die mindeste Aehnlichkeit mit dem Stickgase. Ist dieses träge

nd indifferent, so zeichnen sich jene durch eine hervorragende Reacionsfähigkeit aus. Unter Anderem vereinigen sie sich fast alle schon ei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erhitzung mit Wasser u Verbindungen, welche sich zum Theil durch grosse Beständigkeit uszeichnen. So kann z. B. die Salpetersäure, HNO_3, welche bei der Vereinigung von Stickstoffpentoxyd mit Wasser unter sehr starker pontaner Wärmeentwickelung entsteht nach der Gleichung:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 ,$$

weder durch Erhitzen noch durch Einwirkung starker, wasserentziehender Mittel wieder unter Wasserabspaltung in Stickstoffpentoxyd zurückverwandelt werden, und ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hydrazinhydrat, welches sich nach der Gleichung

$$N_2H_4 + H_2O = N_2H_6O$$

ebenfalls unter starker Wärmeentwickelung bildet. Nach dem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten sind wir keineswegs berechtigt, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen, wie das früher oft irrthümlich geschah, als eine wässerige Lösung des betreffenden Oxydes, also in diesem Falle des Stickstoffpentoxydes, aufzufassen. Dass dies unzulässig ist, wird in dem vorliegenden Falle noch besonders deutlich durch den Umstand, dass die Salpetersäure ($HNO_3 = 62,58$) ein viel kleineres Moleculargewicht besitzt, als das Stickstoffpentoxyd ($N_2O_5 = 107,28$). Jeder einzige physikalische Versuch, bei dem das Moleculargewicht oder die moleculare Geschwindigkeit eine Rolle spielt, widerlegt somit die althergebrachte, aber ganz irrige Meinung, dass die Salpetersäure als ein Hydrat, d. h. als eine lose Wasserverbindung des Stickstoffpentoxydes angesehen werden könne.

Die Thatsachen zwingen also unbedingt dazu, die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Oxyde des Stickstoffs oder auf dessen Wasserstoffverbindungen entstehen, als einer neuen, von den binären Verbindungen wesentlich verschiedenen Körperklasse angehörig zu betrachten. Wenn Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu einer Verbindung zusammentreten, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht einem dieser drei verschiedenen Elementaratome vorzugsweise die Kraft zukomme, mehrere andere Atome zu binden. Der Wasserstoff bindet gewöhnlich nur ein anderes Atom, das Sauerstoffatom höchstens deren zwei; aber von dem Stickstoff wissen wir bereits durch die Typentheorie (S. 79), dass er drei Wasserstoffatome zu binden vermag. Es liegt also am nächsten, anzunehmen, dass bei den aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen das Stickstoffatom dasjenige ist, welches den ganzen Bau des Molecüls wesentlich zusammenhält. Um die zahlreichen hier in Betracht kommenden Verbindungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte aufzufassen, empfiehlt es sich, von der Erfahrung auszugehen,

dass das Stickstoffatom höchstens **fünf** einwerthige Atome zu binden vermag und dass an Stelle dieser einwerthigen Atome auch Hydroxyl, d. h. die Atomverbindung oder Atomgruppe $-OH$, treten kann. Verbindet sich ein Stickstoffatom mit 1- bis 5-Hydroxylen, so erhalten wir folgende Formeln:

$$N(OH)_5,\quad N(OH)_4,\quad N(OH)_3,\quad N(OH)_2,\quad N(OH).$$

Von diesen Formen lassen sich alle Oxyde des Stickstoffs durch Wasserabspaltung ableiten nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2N(OH)_5 &= N_2O_5 + 5H_2O\ , \\ N(OH)_4 &= NO_2 + 2H_2O\ , \\ 2N(OH)_3 &= N_2O_3 + 3H_2O\ , \\ N(OH)_2 &= NO + H_2O\ , \\ 2N(OH) &= N_2O + H_2O\ . \end{aligned}$$

Dieser Zerfall der Hydroxylverbindungen des Stickstoffs in Stickoxyde und Wasser findet aber spontan ohne Weiteres nur bei denjenigen Verbindungen statt, welche eine gerade Anzahl von Hydroxylen enthalten; die Formen $N(OH)_4$ und $N(OH)_2$ sind in der That gar nicht zu erhalten, weil sie bei ihrer Bildung sofort unter Wasserabspaltung in Stickstoffdioxyd NO_2 bezw. Stickoxyd NO übergehen. Anders verhalten sich die übrigen drei Formen; diese spalten Wasser mit Leichtigkeit nur so weit ab, als zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Hydroxyle mit einander reagiren können, und so entstehen die mehr oder weniger beständigen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche **sauren** Charakter besitzen:

$$HNO_3 = N(OH)_5 - 2H_2O\ ,$$
Salpetersäure

$$HNO_2 = N(OH)_3 - H_2O\ ,$$
salpetrige Säure

$$HNO = N(OH)\ .$$
untersalpetrige Säure

Nach dieser Art der Entstehung haben wir also in diesen Säuren noch ein Hydroxyl anzunehmen, welches als allein stehend erhalten geblieben ist, weil sich in demselben Molecül ein zweites Hydroxyl nicht mehr vorfand, mit dem es als Wasser hätte austreten können. Gelingt es, durch energische Wasserentziehung auch diese letzten Hydroxyle noch zu entfernen, so ist dies nicht anders möglich, als indem sich je **zwei** Molecüle der Säure unter Abspaltung von einem Molecül Wasser vereinigen; so entstehen die Stickoxyde, welche je zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten:

$$\begin{aligned} 2HNO_3 &= N_2O_5 + H_2O\ , \\ 2HNO_2 &= N_2O_3 + H_2O\ , \\ 2HNO &= N_2O + H_2O\ . \end{aligned}$$

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen, d. h. die Art und Weise, in welcher die Atome im Molecül mit einander verbunden sind. In der Salpetersäure tritt der Stickstoff fünfwerthig auf; entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > N - OH$$

sind vier von diesen fünf Valenzen durch zwei zweiwerthige Sauerstoffatome, die fünfte durch das einwerthige Hydroxyl gesättigt. In der salpetrigen Säure

$$O{=}N{-}OH$$

ist das Stickstoffatom dreiwerthig; zwei Valenzen sind durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom, die letzte wieder durch ein Hydroxyl gesättigt. In dem Stickstoffpentoxyd und dem Stickstofftrioxyd

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > N - O - N < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{und} \quad O{=}N{-}O{-}N{=}O$$

sind, wie man aus den Constitutionsformeln ersieht, die beiden Stickstoffatome nicht direct mit einander verbunden, sondern mit Hülfe eines zweiwerthigen Sauerstoffatomes verkettet. Man gebraucht für ein solches Sauerstoffatom, welches mit Hülfe seiner beiden Valenzen zwei Atomgruppen so zu einem grösseren Ganzen vereinigt, wie es hier die beiden Salpetersäurereste oder Nitrogruppen NO_2, im Stickstofftrioxyd die beiden Salpetrigsäurereste oder Nitrosogruppen NO zusammenhält, häufig den Ausdruck Brückensauerstoff.

Der Stickstoff gehört aber auch, wie schon auf Seite 166 bemerkt wurde, zu denjenigen Grundstoffen, deren Atome sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen oder ringförmigen Gebilden zu vereinigen vermögen. Dies kommt bei der sogenannten Untersalpetersäure, bei der untersalpetrigen Säure und dem Stickoxydul, noch deutlicher aber bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs zum Ausdruck. In dem Stickstoffdioxyd

$$O{=}N{=}O$$

müssen wir vierwerthigen Stickstoff annehmen. Dies ist aber offenbar für das Stickstoffatom ein sehr ungewöhnlicher Zustand, denn durch einfache Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur vermindert das Stickstoffdioxyd sein Volumen auf die Hälfte, indem es in Stickstofftetroxyd N_2O_4 übergeht:

$$2\,NO_2 \;=\; N_2O_4 \;.$$

In dem Stickstofftetroxyd sind die beiden Stickstoffatome offenbar nicht mehr vierwerthig, sondern fünfwerthig; die fünfte Valenz, welche im Stickstoffdioxyd ungesättigt war, hat zur Aneinanderlagerung zweier gleichen Molecüle Veranlassung gegeben, und wir haben nun in dem

Stickstofftetroxyd einen Körper, in welchem die beiden Stickstoffatome mit einander in directer Bindung stehen. Freilich ist dies für das Stickstofftetroxyd nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen; man kann die Polymerisation des Stickstoffdioxyds auch noch in anderer Weise erklären. Aber bei der untersalpetrigen Säure kehren ganz ähnliche Verhältnisse wieder; die Verbindung NOH scheint gar nicht erhältlich zu sein, sondern sich sofort zu polymerisiren. Man findet für das Moleculargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung Werthe, welche annähernd auf die doppelte Formel $N_2O_2H_2$ stimmen, und damit steht auch das sonstige Verhalten der untersalpetrigen Säure vollkommen im Einklang. Man nimmt daher allgemein in der untersalpetrigen Säure dreiwerthigen Stickstoff an und stellt sich ihre Constitution so vor, dass die beiden Stickstoffatome durch zwei Valenzen mit einander, durch die dritte mit je einem Hydroxyl verbunden sind, wie es in der Formel

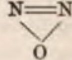
$$HO{-}N{=}N{-}OH$$

zum Ausdruck gelangt.

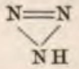
Das Stickoxydul N_2O ist nach dem Typus des Wassers zusammengesetzt, und wir könnten daher darin einwerthigen Stickstoff annehmen, entsprechend der Formel:

$$N{-}O{-}N.$$

Da einwerthiger Stickstoff aber sonst gar nicht vorkommt, so wäre dies eine sehr ungewöhnliche Constitution. Berücksichtigen wir ferner, dass das Stickoxydul sehr leicht durch Wasserabspaltung aus der untersalpetrigen Säure entsteht, so müssen wir es als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure auffassen und ihm die Formel



zuertheilen. Damit lernen wir in dem Stickoxydul zum ersten Male einen Körper kennen, welcher eine ringförmige Anordnung der Atome aufweist. Ersetzen wir in dem Stickoxydul das Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe $=NH$, so erhalten wir einen Ring von drei Stickstoffatomen:



Dieser höchst merkwürdige Körper, der erst vor einigen Jahren durch die Untersuchungen von Curtius bekannt geworden ist, besitzt Säureeigenschaften und hat den Namen Stickwasserstoffsäure erhalten. Dass man in dieser Verbindung dreiwerthigen Stickstoff annimmt, erscheint genügend begründet, wenn man erwägt, dass sich der Stickstoff im Ammoniak

$$\begin{array}{c} H{-}N{-}H \\ | \\ H \end{array}$$

als dreiwerthig erweist, und dass das Amid $-NH_2$ in sehr vielen organischen Verbindungen als einwerthige Atomgruppe aufzutreten pflegt. Als eine Verbindung zweier Amidgruppen mit einander ist das ebenfalls von Curtius entdeckte Hydrazin

$$H_2N-NH_2$$

aufzufassen, welches daher bisweilen auch als Diamid bezeichnet wird.

Wenn wir zum Schluss noch erwähnen, dass auch die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Hydroxyl ersetzt werden können, wobei wir die Reihe

$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$
Ammoniak	Hydroxylamin	Dihydroxylamin	Trihydroxylamin

erhalten, von der das Endglied nach erfolgter Wasserabspaltung mit der salpetrigen Säure identisch ist, wie aus der Gleichung

$$N(OH)_3 = HNO_2 + H_2O$$

erhellt, das Dihydroxylamin aber aus den auf Seite 169 bereits erörterten Gründen im freien Zustande nicht beständig ist, so haben wir die Reihe der wichtigsten einfachen Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff erschöpft. Wir könnten zwar noch erwähnen, dass unter dem Namen Nitramid eine Verbindung der Nitrogruppe $-NO_2$ mit Amid $-NH_2$ beschrieben worden ist, der also die Constitutionsformel

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N-N\!\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown O\end{matrix}$$

zukommen würde, aber die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung ist noch nicht genügend sicher gestellt (Näheres siehe unten bei untersalpetriger Säure).

Wenn wir nun zur speciellen Beschreibung der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs schreiten, so beginnen wir mit der wichtigsten sauerstoffreichen Verbindung, welche unter der Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt ist und seit langer Zeit in der Technik eine sehr vielseitige, noch ständig wachsende Verwendung findet.

Salpetersäure, HNO_3.

Synonyma: Scheidewasser, Salpetergeist, Luftsäure, Salpetersäurehydrat (veraltet); acidum nitricum, acide nitrique (franz.), nitric acid (engl.).

Moleculargewicht HNO_3 = 62,58. **Specifisches Gewicht** 1,56 bei 0°. Schmelzpunkt — 47°. **Siedepunkt** 86° **bei** 760 mm **Druck. Procentische** Zusammensetzung: 76,13 Proc. **Sauerstoff,** 22,27 **Proc. Stickstoff,** 1,60 Proc. Wasserstoff.

Vorkommen.

Die Salpetersäure findet sich bisweilen in freiem Zustande, meist aber als Ammoniumsalz in sehr geringer Menge in der Atmosphäre, im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern. In Verbindung mit Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium oder Ammonium, also in Gestalt salpetersaurer Salze, ist sie überhaupt sehr verbreitet; diese Salze bilden einen normalen Bestandtheil des Humus und gelangen aus dem Boden in das Wasser, welches daher sehr häufig Salpetersäure enthält. Nur zum geringen Theile entstammt diese Salpetersäure dem atmosphärischen Stickstoff, welcher sich, wie wir auf Seite 162 gesehen haben, unter dem Einfluss elektrischer Gewitterentladungen mit Wasserstoff und Sauerstoff zu verbinden vermag; zum grössten Theile entsteht vielmehr die Salpetersäure durch Oxydation anderer Stickstoffverbindungen, speciell durch Oxydation des im Boden nie fehlenden Ammoniaks. Wo organische stickstoffreiche Stoffe, besonders thierische Stoffwechselproducte im Boden bei Gegenwart starker Basen, wie Kali, Natron, Kalk und Magnesia, der Fäulnis unterliegen, sind die Bedingungen für die Bildung der salpetersauren Salze ganz besonders günstig, denn diese Umwandlung verläuft unter dem Einfluss von Bacterien, welche unter den geschilderten Umständen für ihr Wachsthum reichliche Nahrung finden. Reichliche Ablagerungen salpetersaurer Salze finden wir aber nur in wasserarmen Gegenden. Die mächtigsten derartigen Lager, welche gegenwärtig fast ausschliesslich als Material für die Darstellung von Salpetersäure im Grossen in Betracht kommen, befinden sich in den regenlosen Districten von Süd-Peru in der Provinz Tarapaca und in der Wüste Atacama, sowie in dem zu Chile gehörigen Gebiete Bolivia, und bestehen im Wesentlichen aus salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter, cubischer Salpeter), neben wenig gewöhnlichem Kalisalpeter. Kleinere Lager finden sich in Spanien, Transkaspien und Indien.

Bildung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure bildet sich in geringer Menge, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kalium erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmo

sphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich ausserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und, wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft zutreten lässt.

Cavendish verdanken wir die Angabe eines sehr einfachen Apparates, in welchem sich aus gewöhnlicher feuchter Luft leicht Salpetersäure in genügender Menge bildet, um eine Lösung blauer Pflanzenfarben (z. B. Lackmuslösung) zu röthen; bei Gegenwart von Basen (z. B. Kali oder Ammoniak) erhält man darin erheblich mehr Salpetersäure, freilich im gebundenen Zustande. Der Apparat von Cavendish wird weiter unten beschrieben werden (s. Figur 70, Seite 199). Bei der Verpuffung von 20 ccm Knallgas mit 10 ccm Luft in einem starkwandigen, unter dem Quecksilber mit Kautschukstopfen verschlossenen Explosionsrohre werden nur 9 ccm Luft wiedergewonnen; ein Zehntel der angewandten Luftmenge geht dabei in Salpetersäure über.

Darstellung durch Destillation von Salpeter- und Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure benutzt man gewöhnlich ein salpetersaures Salz, welches unter den Namen Salpeter, prismatischer Salpeter, Kalisalpeter, salpetersaures Kalium oder Kaliumnitrat bekannt ist. Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über, und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures Kaliumsulfat führt. Da nämlich die Schwefelsäure weniger leicht flüchtig ist, als die Salpetersäure, setzt sie in der Wärme die Salpetersäure in Freiheit, die, in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

KNO_3	H_2SO_4	$KHSO_4$	HNO_3
Kalium-nitrat	Schwefel-säure	saures Ka-liumsulfat	Salpeter-säure.

100,4 Gewichtstheile Salpetersäure, mit 97,4 Gewichtstheilen Schwefelsäure destillirt, geben demnach 62,6 Gewichtstheile Salpetersäure und 135,2 Gewichtstheile saures Kaliumsulfat.

Aus der Formel der Schwefelsäure, H_2SO_4, ersehen wir, dass diese Säure zwei Atome Wasserstoff enthält, und die Erfahrung lehrt uns, dass beide durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Moleculargewichten destilliren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur eines ihrer beiden Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Molecül Salpeter nur ein Atom Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmässiger wäre, zwei Moleculargewichte Salpeter mit einem Moleculargewichte Schwefelsäure zu destilliren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müsste, aus beiden Molecülen Salpeter die Salpetersäure in Freiheit zu setzen,

unter der Voraussetzung nämlich, dass der Process gemäss nachstehender Formelgleichung verliefe:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3 \ ,$$

was auf 200,8 Gewichtstheile Salpeter 97,4 Gewichtstheile Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, dass dieses Verhältnis kein zweckmässiges ist, indem der Vorgang bei der Destillation obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, nämlich nicht bis auf 220° gesteigert wird, bildet sich auch jetzt nur das saure schwefelsaure Salz, und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur ein Moleculargewicht Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden Wasserstoffatomen der Schwefelsäure das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die Temperatur bis auf 220°, so wird allerdings auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch Kalium ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Molecül Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff, von welchen ersteres in der unzersetzten Säure sich auflöst und dieselbe verunreinigt. Die so dargestellte unreine Säure führt den Namen rothe, rauchende Salpetersäure.

Darstellung aus Natriumnitrat.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Salpetersäure würde es nicht zweckmässig sein, den Chilisalpeter, der, wie wir wissen, das Ausgangsmaterial der gesammten Salpetersäureindustrie bildet, erst in Kaliumnitrat umzuwandeln, bevor man zu der Destillation mit Schwefelsäure schreitet. Trotzdem ist lange Zeit nicht das Natriumnitrat, sondern das theurere Kaliumnitrat auch für die Technik das Ausgangsmaterial für Salpetersäuredarstellung geblieben, denn Kaliumnitrat hat eine grosse Krystallisationsfähigkeit und war stets leicht in reinem Zustande zu haben, während der Chilisalpeter sehr unrein in den Handel kam. Erst neuerdings hat man gelernt, reines Natriumnitrat aus dem rohen Chilisalpeter herzustellen, und verwendet ihn seitdem auch zur Darstellung der Salpetersäure im Grossen fast ausschliesslich. Will man eine ganz reine Salpetersäure erhalten, so ist aber die Verwendung reinster Materialien ein Haupterfordernis. Die bei der ersten Destillation gewonnene Säure ist nie ganz frei von Wasser und häufig auch durch Chlor oder Jod (aus dem Chilisalpeter) und niedere Oxyde des Stickstoffs verunreinigt, was man schon an der Farbe erkennt: eine chlorfreie, niedere Oxyde des Stickstoffs enthaltende Salpetersäure sieht gelb aus, während die Chlorverbindungen der concentrirten Säure eine rothe Farbe zu ertheilen pflegen.

Reinigung käuflicher Salpetersäure.

In vollkommen reinem Zustande stellt die Salpetersäure eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit dar, die man aus der concentrirtesten Säure des Handels am bequemsten dadurch erhält, dass man sie unter Zusatz des gleichen Volumens concentrirter Schwefelsäure der Destillation, am besten unter vermindertem Druck, unterwirft und dabei die ersten Tropfen, welche die Chlorverbindungen enthalten, für sich auffängt. Hat man die Destillation unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt, so bilden sich dabei neben Wasser und Sauerstoffgas immer wieder niedere Oxyde des Stickstoffs, welche in der destillirten Säure gelöst bleiben, aber durch Einblasen eines trockenen Luftstromes ziemlich vollständig entfernt werden können.

Man destillirt sie am besten im luftverdünnten Raume.

Physikalische Eigenschaften.

Die Salpetersäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 86° und erstarrt krystallinisch, wenn man sie auf 47° unter Null abkühlt. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,559, bei 15° 1,530. Da sich die Säure mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, so ist das specifische Gewicht ein sehr wichtiges Kriterium für ihre Reinheit und dient zur Gehaltsbestimmug wasserhaltiger Handelswaare. Die auf Seite 176 angegebene Tabelle giebt die specifischen Gewichte und Procentgehalte verdünnter Salpetersäure an.

Salpetersäure besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet blaue Pflanzenfarben (Lackmustinctur) noch in grossen Verdünnungen. Die concentrirte Säure wirkt im höchsten Grade ätzend, was zum Theil darin seinen Grund hat, dass sie mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht.

Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es auch, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu ausserordentlich kleinen Tröpfchen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt, als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere (concentrirtere) Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis bei 120,5° eine Säure von 68 Proc. Salpetersäure und 32 Proc. Wasser übergeht; dann bleibt die Temperatur bis zum Ende der Destillation die gleiche. Die 68 procentige Säure besitzt

Eigenthümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Wasser bei der Destillation.

Specifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°.

(Bezogen auf Wasser von 4° als Einheit.)

Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO_3	100 ccm enthalten HNO_3	Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO_3	100 ccm enthalten NHO_3
1,000	0,10 g	0,10 g	1,280	**44,41 g**	56,8 g
1,010	1,90	1,90	1,290	**45,95**	59,3
1,020	3,70	3,8	1,300	**47,49**	61,7
1,030	5,50	5,7	1,310	**49,07**	64,3
1,040	7,26	7,5	1,320	50,71	66,9
1,050	8,99	9,4	1,330	52,37	69,7
1,060	10,68	11,3	1,340	54,07	72,5
1,070	12,33	13,2	1,350	55,79	75,3
1,080	13,95	15,1	1,360	57,57	78,3
1,090	15,53	16,9	1,370	59,39	81,4
1,100	17,11	18,8	1,380	61,27	84,6
1,110	18,67	20,7	1,390	63,23	87,9
1,120	20,23	22,7	1,400	65,30	91,4
1,130	21,77	24,6	1,410	67,50	95,2
1,140	23,31	26,6	1,420	69,80	99,1
1,150	24,84	28,6	1,430	72,17	103,2
1,160	26,36	30,6	1,440	74,68	107,5
1,170	27,88	32,6	1,450	77,28	112,1
1,180	29,38	34,7	1,460	79,98	116,8
1,190	30,88	36,7	1,470	82,90	121,9
1,200	32,36	38,8	1,480	86,05	127,4
1,210	33,82	40,9	1,490	89,60	133,5
1,220	35,28	43,0	1,500	94,09	141,1
1,230	36,78	45,2	1,505	96,39	145,1
1,240	38,29	47,5	1,510	98,10	148,1
1,250	39,82	49,8	1,515	99,07	150,1
1,260	49,34	52,1	1,520	99,67	151,5
1,270	42,87	54,4	1,530	100,00	153,0

bei $151/_2{}^0$ das specifische Gewicht 1,414; dieselbe Säure wird schlies lich erhalten, wenn man reine concentrirte Säure erhitzt. Es geht das nur anfangs eine ganz concentrirte Säure über. Der Rückstand fär sich gelb und allmählich bildet sich durch die Zersetzungsreaction

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$$

so viel Wasser, dass der nunmehr wieder farblose Rückstand kau 96 Procent Säure enthält und beim weiteren Destilliren durch das Uebe gehen wasserfreier Säure immer schwächer wird, bis wieder die b $120^1/_2{}^0$ constant siedende Säure von 68 Procent hinterbleibt. Diese Säu ist aber keine einheitliche Verbindung, denn bei einem anderen Drucl

wird auch die Zusammensetzung der bei constanter Temperatur übergehenden Säure eine andere. Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung

$$N(OH)_5,$$

welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe theilweise zerfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint diese Verbindung $N(OH)_5$, welche wir wegen ihrer hohen theoretischen Wichtigkeit schon auf S. 168 besprochen haben, beständig zu sein, denn wenn man durch wässerige Salpetersäure bei 15° trockene Luft durchleitet, so geht je nach der Concentration stärkere oder schwächere Säure durch Verdunstung fort und es hinterbleibt in jedem Falle eine Säure mit 64 Procent Salpetersäure. Für $N(OH)_5$ berechnen sich 63,63 Procent HNO_3.

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Stickstoffdioxyd: NO_2, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Ersteres bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefässe, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rothgluth der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch **heftig** glühende Röhren, so wird er vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid (Phosphorpentoxyd) endlich zerfällt sie in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Theile ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul als anderer Factor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern sehr instructiv, als sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, allmälig ein Atom Sauerstoff nach dem anderen abgeben kann, und zwar Sauerstoff, der *in statu nascendi* sehr energisch reagirt.

Sie zerfällt unter Sauerstoffabgabe.

Bei derjenigen Zersetzung der Salpetersäure, welche bei der Destillation der Säure, in geringerem Maasse auch schon beim gelinden Erwärmen und beim längeren Stehen, namentlich unter dem Einflusse von Staubtheilchen oder durch die Einwirkung des Lichtes vor sich geht:

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2,$$

bildet sich, wie bereits mehrfach besprochen, ein verhältnissmässig hohes Oxyd des Stickstoffs, das Stickstoffdioxyd, neben Wasser und wenig

Sauerstoff; vier Molecüle Salpetersäure liefern unter diesen Umständen nur ein Molecül Sauerstoffgas.

Die doppelte Menge von Sauerstoff kann aus der Salpetersäure bei Gegenwart starker wasserentziehender Mittel, z. B. bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, abgespalten werden; dabei geht die Salpetersäure in salpetrige Säure über:

$$2\,HNO_3 = 2\,HNO_2 + O_2\,.$$

Auch einige Metalle, z. B. das Silber, entziehen je einem Molecül Salpetersäure ein Atom Sauerstoff unter Bildung von salpetriger Säure; nur dass bei dieser Reaction die freiwerdenden Sauerstoffatome sich nicht zu Sauerstoffgas polymerisiren, sondern sofort weiter auf das Metall einwirken. In diesem Falle können wir also die eben beschriebene Zersetzung durch die einfachere Formel

$$HNO_3 = HNO_2 + O$$

ausdrücken, dürfen aber dabei nicht vergessen, dass das Sauerstoffatom O an sich keine Existenzfähigkeit besitzt und daher diese Gleichung nur einen Theil der thatsächlich stattfindenden Vorgänge beschreibt.

Andere Metalle entziehen der Salpetersäure noch mehr Sauerstoff. Das Kupfer reducirt sie bis zum Stickoxyd, das Zink in verdünnter Lösung bis zur untersalpetrigen Säure. Vernachlässigen wir auch in diesen Fällen die weiteren Schicksale der abgespaltenen Sauerstoffatome, so können wir den uns hier interessirenden Theil der Vorgänge beim Kupfer durch die Gleichung

$$2\,HNO_3 = 2\,NO + H_2O + 3\,O$$

und beim Zink durch die Gleichung

$$HNO_3 = HNO + 2\,O$$

wiedergeben.

Leitet man endlich die Dämpfe von Salpetersäure durch ein in heller Weissgluth befindliches Porcellanrohr, so giebt sie sämmtlichen Sauerstoff ab und liefert Stickgas nach der Gleichung

$$4\,HNO_3 = 2\,N_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O.$$

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Die Salpetersäure ist sonach ein **Oxydationsmittel**, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, daher unter Feuererscheinung. Unterwirft man Metalle der Oxydation durch eine saure Flüssigkeit, wie es die Salpetersäure ist, so bilden sich nicht die Oxyde der Metalle in freiem Zustande, sondern diese Oxyde werden durch die überschüssige Säure weiter verändert und in lösliche Verbindungen umgewandelt, die man als Salze bezeichnet. Da die meisten salpetersauren Salze nicht nur in Wasser, sondern auch in Salpetersäure löslich sind, so pflegt

die Veränderung, welche ein oxydirbares Metall durch diese Säure erleidet, äusserlich dadurch bemerkbar zu werden, dass das Metall verschwindet, indem es sich in der Säure auflöst. Diese chemische Auflösung ist freilich ein Vorgang, der streng von der physikalischen Auflösung unterschieden werden muss, bei welcher eine stoffliche Veränderung nicht stattfindet. Lösen wir z. B. Zucker in Wasser auf, so besitzt diese Lösung im Geschmack sowie im optischen Verhalten noch wesentliche Merkmale des Zuckers und durch Verdunsten der Lösung bei nicht zu hoher Temperatur lässt sich sämmtlicher Zucker in fester Form unverändert wieder gewinnen. Lösen wir dagegen z. B. Kupfer in Salpetersäure, so zeigt die Lösung keine einzige Eigenschaft, welche dem Metall eigenthümlich ist; nicht nur der Metallglanz ist geschwunden, auch die Farbe ist eine völlig andere geworden. Die Lösung zeigt einen intensiven höchst unangenehmen Geschmack, der dem Kupfermetall nicht eigenthümlich ist, und beim Abdampfen erhält man keine Spur von rothem Metall, sondern statt dessen ein blaugrünes, wasserlösliches Salz.

Diese höchst merkwürdigen stofflichen Veränderungen, welche beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit dem Kupfer und mit einer grossen Zahl anderer Metalle vor sich gehen, waren schon im Mittelalter, vielleicht sogar schon im Alterthume bekannt und auf ihnen beruht die vielseitige technische Anwendung, welche die Salpetersäure in der Metallindustrie und der Metallsalzindustrie seit vielen Jahrhunderten findet. Sie werden veranlasst durch den Umstand, dass die Salpetersäure nicht nur ein Oxydationsmittel, sondern gleichzeitig eine Säure ist. Wir müssen daher im Folgenden etwas näher darauf eingehen, was man unter einer Säure zu verstehen hat, und gleichzeitig einige andere Begriffe, mit denen man in der Chemie schon seit den Anfängen ihrer Entwickelung ständig operirt, im Anschluss daran erläutern.

Begriffe von Säuren, Salzen und Basen.

Der Name „Säure", *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen, mehr äusserlichen, gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor Allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und saurem Obste in milderer Weise, in sehr intensivem, ätzendem Grade dagegen an unserer Salpetersäure und anderen starken Säuren beobachten, weiterhin aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Farbstoffe, z. B. Lackmusfarbstoff, roth zu färben. In der That dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als werthvolle Erkennungsmittel für gewisse Säuren; allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein nothwendiges Attribut derselben, da es Säuren giebt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen, bei ihrer Einwirkung auf gewisse andere, ebenfalls durch gemeinsame Charaktere verbundene Körpergruppen, deren Eigenschaften zu jenen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen, und welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von βάσις, *basis*,

die Grundlage) zusammenfassen, sich damit zu **neutralisiren** oder zı **sättigen**, d. h. in **neue** Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichei Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig aus geglichen oder aufgehoben haben, und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neuen, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandenen Körper nennen wir **Salze**.

So wie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, so giebt es Basen, welche in wässeriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man als „**laugenhaft**" bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der That eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfasern roth zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. **sie führen die durch Säuren gerötheten, blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück** und färben ausserdem den **gelben** Farbstoff der Curcumawurzel **braun**, den **violetten** des Veilchensaftes **grün**, während letzterer Farbstoff durch Säuren ebenfalls roth gefärbt wird. Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen werthvolle Erkennungsmittel; aber sie gehören nicht nothwendig zum Begriff der Basis, da es eben unzweifelhaft Basen giebt, welche sie nicht zeigen.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkei freie Basen oder freie Säuren von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoff bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit **blauer**, ferner mit durch Säuren **gerötheter** Lackmustinctur, und mit **gelber** Curcumatinctur (einer weingeistiger Auflösung des Farbstoffs der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrockne sind. Solche Papiere nennt man **Reagenzpapiere**. Taucht man in ein Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren, freien Säur enthält, ein **blaues** Lackmuspapier, so wird dasselbe **roth** gefärbt, un von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besässen **saur Reaction**. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine gewisse Meng einer stärkeren freien Base enthalten, **rothes** (durch Säuren geröthete Lackmuspapier, so wird es wieder blau, und man sagt von der Flüssigkei sie reagire **basisch**, sie besitze **basische Reaction**, ebenso, wenn durc die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier **braun** gefärbt wird. Vo Flüssigkeiten, die ebensowohl rothes wie blaues Lackmus- und gelbes Cu cumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagirten **neutra** (**neutrale Reaction**). Viele Salze verhalten sich so.

Reagenzpapiere.

Saure Reaction.

Basische Reaction.

Neutrale Reaction.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Essi so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an; fügt man nun aber sehr vo sichtig Seifensiederlauge (Natronlauge) hinzu, so kommt ein Punkt, wo di rothe Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht meh Lauge zugesetzt, als gerade nöthig war, um die Farbenveränderung hervo zubringen, so lässt nun diese Flüssigkeit blaues und rothes Lackmus- sowi gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert, und beim Abdampfen de selben krystallisirt ein vollkommen neuer Körper: ein **Salz** aus, welches wi **essigsaures Natrium** oder **Natriumacetat** nennen; dieses Salz zeig keine der Eigenschaften des Essigs und keine der Lauge mehr; es schmec weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig, und seine wässeri Lösung reagirt **neutral**.

Betrachten wir nun aber Säuren und Salze etwas eingehender vo

andpunkte unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung erselben, so finden wir, dass die Säuren, aus welchen Elementen immer e sonst bestehen mögen, unter allen Umständen Wasserstoff, und zwar in oder mehrere Atome dieses Elementes enthalten. Wir beobachten rner, dass, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt erden, dieser Wasserstoff entweder ganz oder zum Theil austritt, und in en gebildeten Salzen nun an Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs Atome ines Metalles oder eines metallähnlichen Körpers enthalten sind. Der Uebergang einer Säure in ein Salz besteht demnach, vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder theilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes eine Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt ist.

Alle Säuren enthalten durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt ist.

Je nachdem die Säuren ein oder mehrere Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle ersetzbar sind, bezeichnet man sie als einbasische oder mehrbasische Säuren. Vergleichen wir folgende Formeln:

HNO_3, Salpetersäure,
H_2SO_4, Schwefelsäure,
H_3PO_4, Phosphorsäure,

so ergiebt sich, dass die Salpetersäure als eine einbasische, die Schwefelsäure dagegen als eine zweibasische, die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure zu bezeichnen ist.

Basen sind die Verbindungen der Metallatome oder metallähnlicher Atomgruppen mit Hydroxyl, OH, in denen dieses Hydroxyl durch Säurereste ersetzbar ist. Man unterscheidet einsäurige und mehrsäurige Basen, je nachdem die Basen ein oder mehrere wirksame Hydroxyle enthalten. Von den Verbindungen:

KOH, Kalihydrat,
$Ca(OH)_2$, Kalkhydrat,
$Al(OH)_3$, Thonerdehydrat,

ist die erste eine einsäurige, die zweite eine zweisäurige, die letzte aber eine dreisäurige Base.

Bildet eine Säure mit einer Base ein neutrales Salz, so vereinigt sich jedes ersetzbare Wasserstoffatom der Säure mit einem ersetzbaren Hydroxyl der Base und tritt als Wasser aus; das Metall verbindet sich dagegen mit dem Säurerest und erzeugt das Salz:

$$KOH + HNO_3 = H_2O + KNO_3;$$
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + CaSO_4;$$
$$Al(OH)_3 + H_3PO_4 = 3H_2O + AlPO_4.$$

Diese drei Salze sind als Salpeter, als Gyps und als Aluminiumphosphat bekannt. Eine mehrbasische Säure bindet mehrere Molecüle einer einsäurigen Base, wenn sie damit ein neutrales Salz bildet:

$$3AgOH + H_3PO_4 = 3H_2O + Ag_3PO_4,$$

ebenso neutralisirt eine mehrsäurige Base mehrere Molecüle einer einbasischen Säure:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = 2H_2O + CaCl_2.$$

eutrale Salze mehrbasischer Säuren mit mehrsäurigen Basen müssen eine echt complicirte Constitution besitzen, wenn die Anzahl der Hydroxyle der

Base in einem weniger einfachen Verhältnis zu der Anzahl der Wasserstoffatome der Säure steht: so bildet z. B. das viersäurige Zinnoxyd mit der dreibasischen Phosphorsäure das hochmoleculare Salz $Sn_3(PO_4)_4$. Dieser Umstand ist wichtig für das Verständnis der Bildung der Alaune (vergl. bei Aluminium) und vieler anderer Doppelsalze.

Eine seit alter Zeit her eingewurzelte, weniger scharfe Auffassung der chemischen Vorgänge hat zu dem Gebrauche geführt, Substanzen, welche aus Säuren oder aus Basen durch Wasseraustritt entstehen, ebenfalls noch als Säuren oder als Basen zu bezeichnen, weil solche Substanzen bei der Einwirkung von Wasser wieder in Säuren bezw. in Basen überzugehen vermögen und daher bei Gegenwart von Wasser sich chemisch häufig noch wie Säuren, bezw. wie Basen verhalten.

Was die Säuren anbetrifft, so kann diese veraltete Anschauungsweise auch sprachlich als überwunden gelten; selbst diejenigen wasserstofffreien Verbindungen, welche sich mit jeder Spur von Feuchtigkeit mit grösster Begierde zu starken Mineralsäuren vereinigen, wie das Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, oder das Schwefeltrioxyd, SO_3, werden nie mehr als Säuren, sondern als **Säureanhydride** bezeichnet. Nur bei einigen sehr unbeständigen Säuren ist man in dieser Hinsicht noch inconsequent, und bezeichnet das Anhydrid als „Säure". So erklären sich die alten Namen Kieselsäure, Kohlensäure, Zinnsäure, Chromsäure, Osmiumsäure für Siliciumdioxyd, Kohlendioxyd, Zinndioxyd, Chromtrioxyd, Osmiumtetroxyd. Diese alten Bezeichnungen können zu einer Verwechselung kaum Veranlassung geben, da die entsprechenden wirklichen Säuren im freien Zustande gar nicht beständig sind. So wird sich etwas Erhebliches gegen solche historisch begründete Namen nicht einwenden lassen und man wird sie weiter bestehen lassen müssen, da sie vor den rationellen Bezeichnungen den Vorzug der Kürze haben.

Noch weit weniger consequent ist unsere Nomenclatur hinsichtlich derjenigen Körper, welche wir Basen nennen. Hier werden als basisch im weiteren Sinne sämmtliche Körper bezeichnet, welche sich aus basischen Hydroxyden durch Wasserabspaltung bilden und in Folge dessen bei Gegenwart von Säuren Salze zu bilden vermögen. So kommt es denn, dass vollkommen heterogene Substanzen, wie z. B. die Sauerstoffverbindungen von Schwermetallen und die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, als Basen bezeichnet werden, weil sie als die Anhydride basischer Hydroxyde aufgefasst werden können:

$$CuO = Cu(OH)_2 - H_2O\ ,$$
$$NH_3 = NH_4(OH) - H_2O\ .$$

Der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen nur die Edelmetalle.

Die Salpetersäure verändert sämmtliche oxydirbaren Metalle; die meisten Metalle verwandeln sich dabei in lösliche salpetersaure Salze oder **Nitrate**; nur einige wenige, wie z. B. das Zinn und das Antimon, gehen unter der Einwirkung der Salpetersäure in unlösliche Hydroxyde über, auf welche die Salpetersäure nicht weiter einwirkt, weil diese sauerstoffreichen Hydroxyde keine basischen, sondern vielmehr saure Eigenschaften besitzen. Nur sehr wenige Metalle, welche wegen ihrer Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer, wegen ihrer ausserordentlich geringen Neigung zur Oxydation, ihres hohen Glanzes, ihres hohen Gewichtes und ihrer aussergewöhnlichen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse jeder Art als **Edelmetalle** bezeichnet

werden, widerstehen nicht nur der lösenden, sondern auch der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollständig, sie werden von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen. Wenn wir von einigen sehr seltenen Grundstoffen absehen, wird diese Gruppe der Edelmetalle im engeren Sinne nur von den beiden Metallen Gold und Platin gebildet. Das Silber gehört, wie wir gesehen haben, in diesem Sinne nicht zu den edelen Metallen. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht, hat die Salpetersäure in der älteren Technik den Namen Scheidewasser erhalten; weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure aufgelöst wird, Gold aber nicht.

Daher hat sie den Namen Scheidewasser erhalten.

Unter bestimmten Umständen können freilich gewisse Metalle, welche durch ganz verdünnte Salpetersäure, ja schon durch Wasser mehr oder weniger schnell angegriffen werden, der Einwirkung concentrirter Salpetersäure anscheinend völlig widerstehen. Diese Metalle, von denen namentlich das Eisen und das Aluminium zu nennen sind, wird Niemand zu den edelen Metallen rechnen. In der That hat sich denn auch bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass diese Unangreifbarkeit, oder Passivität des Eisens und Aluminiums darauf beruht, dass sich das Aluminium schon an der Luft, das Eisen beim Eintauchen in Salpetersäure von bestimmter Concentration mit einem Häutchen eines unlöslichen Oxyds bedeckt, welches die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Sobald es gelingt, diese schützende Haut von dem Metall auf die eine oder andere Weise zu entfernen, so tritt sehr lebhafte Einwirkung ein, welche zur Oxydation und Auflösung des Metalles führt.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil des Wasserstoffs der ersteren in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs ein, durch partielle Zersetzung der Salpetersäure gebildetes, niedrigeres Oxyd des Stickstoffs in die Verbindung eintritt. Solche organische Substanzen heissen nitrirte oder Nitroverbindungen (S. 159), und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen. Ein Beispiel derartiger Verbindungen giebt die sogenannte Schiessbaumwolle. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf mit Eisenvitriollösung vermischt, so zeigt sich eine violette bis schwarzbraune Färbung.

Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen.

Nitroverbindungen.

Rothe, rauchende Salpetersäure. Sie ist ein Gemenge von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure.

Unter dem Namen **rothe, rauchende Salpetersäure**, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, kaum durchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und von Stickstoffdioxyd: sogenannter Untersalpetersäure (s. w. u.) darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung.

Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine sehr starke Säure und zeigt grosse Neigung, sich mit Metalloxyden unter Wasseraustritt zu salpetersauren Salzen zu verbinden, welche jetzt meist als **Nitrate** bezeichnet werden. Die näheren Eigenschaften dieser Nitrate können natürlich erst bei den Metallen beschrieben werden, von denen sie sich ableiten. Indessen sollen hier die allgemeinen Reactionen, nach denen sich die Nitrate bilden, sowie diejenigen Eigenschaften, durch die sie sich von anderen Salzen unterscheiden und an denen sie erkannt werden können, kurz erwähnt werden. Wir haben bereits besprochen, in wie verschiedener Weise die Salpetersäure als oxydirendes Agens auf Metalle einwirken kann. Alle derartigen Fälle lassen sich aber unter der gemeinsamen Vorstellung zusammenfassen, dass das Metall unter Bildung niederer Stickoxyde in sein Oxyd oder Hydroxyd umgewandelt wird, welches dann auf unveränderte Salpetersäure unter Wasseraustritt einwirkt. Wollen wir also ein Nitrat ohne übermässigen Salpetersäureverbrauch darstellen, so behandeln wir nicht das Metall, sondern sein Oxyd oder Hydroxyd mit der Säure. Die Darstellung des Bleinitrats z. B. erfolgt durch Lösung von Bleiglätte (Bleioxyd) in Salpetersäure:

Darstellung der Nitrate.

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O\,;$$

Aluminiumnitrat erzeugt man durch Eintragen von Thonerde (Aluminiumhydroxyd) in Salpetersäure:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O\,.$$

Eigenschaften der Nitrate.

Alle Nitrate sind in Wasser löslich; es ist dies eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft der Salpetersäure, durch die sie sich von anderen Säuren ganz charakteristisch unterscheidet. Von den meisten Säuren kennen wir Salze, welche ganz unlöslich oder doch wenigstens ausserordentlich schwer löslich sind in Wasser, und solche Salze sind dann von besonderer Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung dieser Säuren. Da die Salpetersäure solche schwer löslichen Salze nicht bildet, so ist ihre Abscheidung auf diesem Wege nicht möglich; um die Salpetersäure aus einem Gemische abzuscheiden und ihre Menge durch Wägung ermitteln zu können, muss man sie daher erst durch Reduction in Ammoniak überführen, welches sich, wie wir sehen werden, sehr leicht isoliren und in Form einer schwer löslichen Verbindung fällen lässt, also sowohl maassanalytisch als auch gewichtsanalytisch bequem bestimmt werden kann.

Einige Salze der Salpetersäure, wie z. B. das Bleinitrat und das ıpfernitrat, reagiren sauer und wirken schon in wässeriger Lösung, ınlich wie die freie Säure, als kräftige Oxydationsmittel. Andere ılze, wie z. B. das Kaliumnitrat (der gewöhnliche Salpeter), reagiren eutral und zeigen in wässeriger Lösung keine Neigung, Sauerstoff bzugeben. Erhitzt man dagegen solche neutralen Nitrate mit brenn-aren Substanzen auf hohe Temperatur, so verbrennen die letzteren uf Kosten des Nitratsauerstoffs auch bei Luftabschluss mit usserordentlicher Lebhaftigkeit unter Verpuffung oder Explosion. Dieser Umstand, auf welchem die Wirkung des Schiesspulvers und rieler anderer Brisanzstoffe beruht, war schon lange vor der Entdeckung les Sauerstoffs bekannt (vergl. die Ansicht von Georg Ernst Stahl iber den Ersatz der Luft durch Salpeter bei der Verbrennung, S. 94).

Verwendung der Salpetersäure.

Die Production von Salpetersäure beträgt in allen Industriestaaten usammengenommen mehr als 100000 Tonnen jährlich. Reichlich in Viertel davon dient zur Schwefelsäurefabrikation, ein sehr erheb-icher Theil ferner zur Darstellung der Nitrate des Ammoniums, Glycerins ınd der Cellulose, welche für das rauchlose Pulver und andere Explosiv-toffe in sehr grosser Menge gebraucht werden. Eine ausserordentlich rosse Menge von Salpetersäure consumirt auch die Industrie der rganischen Farbstoffe und Medicamente zur Nitrirung von Kohlen-asserstoffen und anderen Kohlenstoffverbindungen. Eine nennens-erthe Menge der Säure wird auch in der Edelmetallindustrie zur ereitung von Königswasser zum Lösen von Gold oder Platin, zur arstellung von Silbernitrat, Kupfernitrat, Bleinitrat u. s. w. gebraucht. ie verschiedenen Zwecke, zu denen kleinere Mengen von Salpeter-iure praktische Anwendung finden, sind so zahlreich, dass sie nicht inzeln aufgeführt werden können. Nitrate dienen in grossen Massen u landwirthschaftlichen Zwecken. Die Pflanzen assimiliren die ihnen ı solcher Form dargebotene Salpetersäure sehr leicht, reduciren sie nd bilden daraus die zahlreichen organischen Stickstoffverbindungen, relche im Leben der Pflanze eine ungemein wichtige Rolle spielen nd den Thieren zur Nahrung und zum Aufbau ihres Körpers unent-ehrlich sind. Bleiben die Nitrate zu lange unverbraucht im Boden, liegt die Gefahr vor, dass sie durch die Wirkung salpeterzerstörender acterien (S. 162) dem Landwirth wieder verloren gehen. Man pflegt aher den Pflanzen nicht mehr Nitratstickstoff zuzuführen, als sie ofort assimiliren können.

Transport von Salpetersäure.

Salpetersäure kommt meist nur im verdünnten Zustande in Glas-llons zum Versand, da der Transport grösserer Mengen der wasser-eien Säure mit Gefahr verbunden ist. Zerbricht nämlich ein Ballon it Salpetersäure, so geräth regelmässig der ganze Waggon, in dem die ure stand, in Brand. Da nun aber die Sprengtechnik und die Theer-rbenindustrie eine möglichst wasserfreie Säure brauchen, so mischt an die Säure vor dem Versand mit etwa dem gleichen Volumen con-

centrirter Schwefelsäure. Diese Mischsäure kann in eisernen Bassinwagen oder eisernen Fässern sehr bequem verschickt werden.

Prüfung auf Gehalt und Reinheit.

Man prüft die Salpetersäure auf ihren Gehalt durch Bestimmung des specifischen Gewichts und durch Ermittelung der zur Neutralisation eines bestimmten Quantums erforderlichen Alkalimenge. Beide Methoden haben nur Werth für eine nahezu reine Salpetersäure, denn wenn die Salpetersäure z. B. mit concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, so wird ihr specifisches Gewicht und ihr Titer (vergl. S. 156) hoch, ihr Handelswerth aber niedrig sein. Mit der Gehaltsprüfung muss daher stets eine Reinheitsprüfung Hand in Hand gehen. Käufliche Salpetersäure enthält oft ausser niederen Oxyden des Stickstoffs Schwefelsäure, Chlor, Jodsäure, Eisen, Arsen, Kalk. Die Säure darf beim Abdampfen (10 ccm) auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, mit Silbernitratlösung (Chlor), überschüssigem Ammoniak, Schwefelammonium und Ammoniumoxalat (Schwermetalle und Erden) keine Niederschläge geben.

Nachweis.

Eine concentrirte Salpetersäure wird leicht daran erkannt und von anderen Säuren unterschieden, dass sie der Haut und anderen organischen Körpern eine gelbe Farbe verleiht, welche durch Waschen mit Alkalien noch intensiver hervortritt. Phenol und viele andere organische Stoffe werden nämlich durch Salpetersäure in einen gelben Wollfarbstoff, die Pikrinsäure, übergeführt. Die empfindlichste Farbenreaction der Salpetersäure, welche sich zum Nachweis von Spuren von Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser, eignet, ist diejenige mit Diphenylamin. Man löst die Probe in einer erkalteten Mischung von 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser und fügt einen Tropfen einprocentige alkoholische Diphenylaminlösung hinzu. Bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure tritt sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung ein. Diese Färbung, welche auf einer Oxydation des Diphenylamins beruht, wird freilich auch durch einige andere starke Oxydationsmittel hervorgerufen. Versetzt man eine Salpetersäure oder Nitrate enthaltende Flüssigkeit (5 ccm) in einem Reagirrohre mit concentrirter Schwefelsäure (5 ccm), schüttelt unter äusserer Kühlung mit Wasser um und lässt nun vorsichtig ohne Umschütteln eine concentrirte Eisenvitriollösung (5 ccm) so zufliessen, dass sie als eine getrennte Schicht über dem Säuregemische steht, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune, bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthliche Zone. Diese Reaction ist charakteristisch für höhere Oxyde des Stickstoffs.

Bestimmung der Salpetersäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure reducirt man eine gewogene Probe bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge mit Aluminium, wobei sie in Ammoniak übergeht:

$$HNO_3 + 8\,H = NH_3 + 3\,H_2O\,.$$

Die zur Reduction der Salpetersäure verbrauchte Menge von Wasse[r]stoff wird nicht im Gaszustande entwickelt, daher kann man [...]

Anwendung einer gewogenen Menge von Aluminium schon durch Messen des gebildeten Gases auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure schliessen. Genauer ist es aber, die Menge des gebildeten Ammoniaks zu bestimmen (vergl. bei Ammoniak).

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5.

Synonyma: wasserfreie Salpetersäure (veraltet); Salpetersäureanhydrid.

Moleculargewicht $N_2O_5 = 107,28$. Schmelzpunkt $+ 30^0$. Siedepunkt gegen 50^0. Zusammensetzung: 74,01 Procent Sauerstoff und 25,99 Procent Stickstoff.

Stickstoffpentoxyd.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber: $AgNO_3$, ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Salpetersäure 1 Atom Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken lässt, so bildet sich Chlorsilber: $AgCl$, und Salpetersäureanhydrid: N_2O_5, während 1 Atomgewicht Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drückt nachstehende Formelgleichung aus:

Bildung und

$$4\,AgNO_3 + 2\,Cl_2 = 4\,AgCl + 2\,N_2O_5 + O_2 .$$

Darstellung.

Man erhält übrigens auch auf andere Weise Salpetersäureanhydrid, so namentlich zweckmässiger und bequemer, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und reine Salpetersäure (71 g Phosphorsäureanhydrid und 63 g Salpetersäure) mischt, und das teigartige Gemisch aus einer geräumigen Retorte bei gelinder Wärme destillirt. In der stark abgekühlten Vorlage erhält man direct Krystalle des Anhydrids. Auch durch Einwirkung von **Nitrosylchlorür**, NO_2Cl (s. u.), auf salpetersaures Silber kann Salpetersäureanhydrid erhalten werden.

Eigenschaften.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von $+ 29^0$ bis 30^0, und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen $+ 45^0$ bis 50^0 C. liegt, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es aus der Luft Wasser anzieht; längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion statt.

Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung zu Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,(HNO_3) .$$

Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch. Metalle greift das Salpetersäureanhydrid wenig an, oxydirt dagegen Schwefel und Phosphor mit grosser Heftigkeit. In concentrirtester Salpetersäure löst es sich in bestimmten Verhältnissen; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetersäureanhydrid: $2\,(HNO_3), N_2O_5$, die bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,642 bei $+ 18^0$ darstellt, bei $- 5^0$ krystallinisch erstarrt und sich bei der Destillation, sowie beim Aufbewahren zersetzt.

Stickstoffdioxyd, NO_2.

Synonyma: Untersalpetersäure, Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd.

Moleculargewicht $NO_2 = 45,70$: $N_2O_4 = 91,40$. Schmelzpunkt — 9°. Siedepunkt + 22°. Procentische Zusammensetzung: 69,50 Procent Sauerstoff, 30,51 Procent Stickstoff.

Bildung und Darstellung.

Stickstoffdioxyd entsteht, wenn man durch ein Gemisch von 1 Volumen Stickstoff und 2 Volumen Sauerstoff elektrische Funken schlagen lässt

$$N_2 + 2\,O_2 = 2\,NO_2\ ;$$

wenn man Stickoxyd mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas vermengt

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

und, wie wir bereits wissen (S. 177), bei einer Reihe von Reactionen aus Salpetersäure durch Reduction.

Bequemer stellt man das Dioxyd durch Erhitzen von Bleinitrat dar, welches nach der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + 2\,PbO + O_2$$

in Stickstoffdioxyd, Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Durch Abkühlung der Vorlage mit Eis und Kochsalz wird das gasförmig entweichende Stickstoffdioxyd verdichtet.

Wohlfeiler und zweckmässiger übergiesst man erbsengrosse Stücke von Arsentrioxyd mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,393 und leitet die beim mässigen Erwärmen sich reichlich bildenden rothen Dämpfe in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene Stickstoffdioxyd ist freilich nicht rein, sondern enthält Stickstoffsesquioxyd N_2O_3; letzteres geht aber sehr leicht beim Einleiten von Sauerstoffgas in das Dioxyd über, welches dann durch Destillation gereinigt wird.

Eigenschaften des Stickstoffdioxyds.

Stickstoffdioxyd bildet bei 140° und bei höherer Temperatur ein schwarzrothes Gas vom specifischen Gewicht 22,4, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, ist also etwa anderthalbmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim Abkühlen unterhalb 140° wird die Farbe des Gases heller und diese Farbenveränderung ist von einer Contraction begleitet. Bei 27° ist das Stickstoffdioxyd noch dampfförmig, aber nun nicht $1^1/_2$ sondern fast dreimal so schwer (genauer $2^1/_2$ mal so schwer) als Luft von gleicher Temperatur. Dies hat seinen Grund darin, dass sich das Stickstoffdioxyd, wie schon auf Seite 169 erwähnt, polymerisirt. Aus zwei Molecülen Stickstoffdioxyd entsteht nach der Gleichung

$$2\,NO_2 = N_2O_4$$

grünlichgelb, wird bei + 10° rein gelb, bei 15° orangeroth und beim Siedepunkte (22°) braunroth, indem sich mit steigender Temperatur steigende Mengen des intensiv gefärbten Dioxyds bilden nach der Gleichung

$$N_2O_4 = 2NO_2 .$$

Stickstoffperoxyd ist, wie die Salpetersäure, in welche es so leicht übergeht, ein starkes Oxydationsmittel; Metalle werden dadurch leicht oxydirt. Einige Metalle scheinen jedoch, wenn sie in fein vertheiltem Zustande mit trockenem Stickstoffdioxyd zusammengebracht werden, die Fähigkeit zu besitzen, das Dioxyd als solches zu absorbiren. So nimmt z. B. nach Sabatier und Senderens das Kupfer etwa das Tausendfache seines Volumens an Stickstoffdioxyd bereits bei 30° auf und bildet damit unter spontaner Erwärmung eine braune Nitroverbindung.

Stickstoffsesquioxyd, N_2O_3.

Synonyma: Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid.

Moleculargewicht 75,52. Specifisches Gewicht: unbekannt. Procentische Zusammensetzung: 63,10 Procent Sauerstoff, 36,90 Procent Stickstoff.

Bildung. Stickstoffsesquioxyd entsteht bei der Oxydation der untersalpetrigen Säure und des Hydroxylamins, sowie bei der Reduction der Salpetersäure, z. B. durch Erhitzen von Salpetersäure mit Stärkemehl. Man gewinnt es durch Zersetzen concentrirter Nitritlösungen (siehe unten bei salpetriger Säure) mit Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Wasser auf flüssiges Stickstofftetroxyd, N_2O_4.

Darstellung. In eine 20 procentige wässerige Natriumnitritlösung lässt man concentrirte Schwefelsäure eintropfen, trocknet das entweichende Gas (welches auf die sonst üblichen Trockenmittel chemisch einwirkt) durch ein Rohr mit Calciumnitrat und ein sich daran anschliessendes Rohr mit Phosphorpentoxyd und leitet das so ganz wasserfrei erhaltene, aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd bestehende Gas in eine auf — 20° abgekühlte Vorlage, wobei es sich zu flüssigem Stickstoffsesquioxyd verdichtet:

$$NO + NO_2 = N_2O_3 .$$

Oder man kühlt 92 g Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf — 20° ab und tropft aus einem zur feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter 45 ccm Wasser zu. Es bilden sich zwei grüne Schichten; man erwärmt allmälig auf + 28°, wobei ein braunes Gasgemisch entweicht, welches in der schon beschriebenen Weise getrocknet und verdichtet wird.

Eigenschaften. Das Stickstoffsesquioxyd bildet bei sehr niedrigen Temperaturen eine rein indigoblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche auch bei — 82° noch nicht erstarrt. Sie ist nur in einer Kältemischung beständig und zersetzt sich, sobald man sie aus der Kältemischung

rausnimmt. Schon bei — 10° beginnt die äusserst flüchtige Flüssigit Spuren dieser Zersetzung zu zeigen, indem ihre indigoblaue Farbe Schmutzigblau übergeht. Bei — 2° beginnt sich Stickoxyd, NO, zu twickeln, indem flüssiges Stickstofftetroxyd zurückbleibt:

$$2 N_2O_3 = N_2O_4 + 2 NO .$$

rwärmt man das Stickstoffsesquioxyd rasch, so geräth es in heftiges eden, und die entwickelten rothen Dämpfe bestehen aus einem Geisch von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd.

In eiskaltem Wasser löst sich Stickstoffperoxyd zu einer blauen lüssigkeit, welche eine wässerige Lösung von salpetriger Säure darstellt:

$$N_2O_3 + H_2O = 2 HNO_2 .$$

Salpetrige Säure, HNO_2.

Synonyma: Acidum nitrosum; acide nitreux (franz.); nitric acid (engl.).

Moleculargewicht 46,70. Procentische Zusammensetzung: 68,01 Procent Sauerstoff, 29,85 Procent Stickstoff, 2,14 Procent Wasserstoff.

Bildung. Eine wässerige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetriger Säure wird gewonnen, wenn man Stickstoffdioxyd, oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen (Gemenge von Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäureanhydrid), in kaltes Wasser leitet. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Die Salze der salpetrigen Säure entstehen beim vorsichtigen Schmelzen gewisser salpetersaurer Salze unter Entwickelung von Sauerstoff:

$$2 KNO_3 = 2 KNO_2 + O_2 .$$

Salpetrigsaures Ammonium findet sich in geringer Menge in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in vielen Quellwässern.

Eigenschaften der salpetrigen Säure und der Nitrite. Die salpetrige Säure ist nur in wässeriger Lösung und in ihren Salzen bekannt, von denen namentlich das aus Chilisalpeter leicht darstellbare Natriumsalz wegen seiner technischen Bedeutung für die Farbenindustrie und das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Silbersalz zu merken ist. Auch einige Doppelsalze der salpetrigen Säure haben wegen ihrer Unlöslichkeit analytische Verwendung gefunden. Lösungen der freien salpetrigen Säure zeigen im concentrirten Zustande blaue Farbe, sind nur in der Kälte beständig und zeichnen sich selbst bei sehr grosser Verdünnung durch einen eigenthümlichen, an Essigsäure erinnernden Geruch aus. Sie bläuen Jodkaliumstärkepapier sofort sehr intensiv und verwandeln primäre aromatische Basen (siehe unten bei Ammoniak) in Diazoverbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass solche wässerige Lösungen von salpetriger Säure nicht nur oxydirend, sondern auch reducirend, also sauerstoffentziehend zu wirken vermögen, indem sich die salpetrige Säure durch Addition eines nascirenden Sauerstoffatoms in Salpetersäure umwandelt:

$$HNO_2 + O = HNO_3.$$

So gehen z. B. die in Salpetersäure ganz unlöslichen Superoxyde des Bleies und des Mangans bei Gegenwart von salpetriger Säure sofort in der Kälte in Lösung, indem sie sich durch die Reductionskraft der salpetrigen Säure in Bleioxyd bezw. Manganoxydul verwandeln und eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat, welche eine intensiv violette Färbung besitzt, wird durch salpetrige Säure sofort zu Manganoxydulsalz reducirt und entfärbt. Die letztgenannte Reaction ist besonders zur maassanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure geeignet.

Erkennung und Bestimmung.

Die blaue Diphenylaminreaction (S. 186) liefert die salpetrige Säure noch schneller und intensiver als die Salpetersäure. Eine charakteristische Reaction der salpetrigen Säure, welche weder die Salpetersäure noch irgend ein anderer bekannter Körper zeigt, welche also der salpetrigen Säure ganz ausschliesslich zukommt, ist die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen. Will man diese Reaction zur Erkennung von Spuren salpetriger Säure, z. B. in Wasser, verwenden, so säuert man mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an, giebt einen Tropfen einer fünfprocentigen Naphthionsalzlösung zu und giesst in eine verdünnte Lösung von etwas α-Naphtol in überschüssiger Natronlauge. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure entsteht eine leuchtend rothe Färbung. Der gebildete Farbstoff ist das Einwirkungsproduct der Diazonaphthionsäure auf α-Naphtol. Auch zur Bestimmung der salpetrigen Säure kann man, ausser der oben besprochenen Titration mit Permanganat, die Bildung von Diazoverbindungen benutzen. Man löst zu diesem Zwecke 22,96 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium ($^1/_{10}$ Molecül) in Wasser zum Liter und lässt diese Lösung zu der angesäuerten Lösung der Probe so lange zufliessen, bis der Geruch nach salpetriger Säure und die Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier eben aufhört.

Gasometrische Bestimmung.

Eine gasometrische Bestimmung der salpetrigen Säure besteht darin, dass man eine gewogene Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure zusammenbringt und das Volumen des entwickelten Stickoxyds (siehe unten) misst. Nach einem ähnlichen Princip ermittelt man volumetrisch die Menge des wirksamen Stickstoffs in Sprengstoffen.

Stickoxyd, NO.

Synonyma: *Stickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd, Oxyde d'azote (franz.).*

Moleculargewicht NO = 29,82. Schmelzpunkt — 167°. Siedepunkt — 154°; specifisches Gewicht des flüssigen Stickoxyds bei der kritischen Temperatur — 93,5°: 1,039. Dichte des gasförmigen Stickoxyds (Luft = 1) 1,039. Procentische Zusammensetzung: 53,26 Procent Sauerstoff, 46,74 Procent Stickstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxyd liefern 50 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Bildung. Das Stickoxyd bildet sich bei Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs durch Kohlen, Phosphor, Schwefel, Schwefeldioxyd, Metalle, organische Substanzen u. s. w.; in reichlicher Menge erhält man es beim Schütteln von Ferrocyankaliumlösung mit Natriumnitrit und Essigsäure oder beim Eintropfen von 20 procentiger Natriumnitritlösung in eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure.

Darstellung. Zur Darstellung des Stickoxyds beschickt man die Kugel eines Kipp'schen Apparates (S. 130) mit Kupferschnitzeln und füllt den Apparat mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20. Das im gleichmässigen Strome entwickelte Gas wird in einer Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Physikalische Eigenschaften. Das Stickoxyd ist ein bei gewöhnlicher Temperatur permanentes, farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Gas: reines Wasser nimmt nach Bunsen bei 0° etwa ein Drittel seines Volumens von dem Gase auf (nach neueren Angaben weniger). Concentrirte Schwefelsäure, sowie die meisten Salzlösungen nehmen sehr wenig Stickoxyd auf, nur Eisenoxydulsalzlösungen machen eine Ausnahme: sie absorbiren unter Dunkelbraunfärbung grosse Mengen des Gases in der Kälte und geben sie beim Erhitzen wieder ab. Die Menge des in Eisenvitriollösung gelösten Stickoxyds entspricht bei + 8° etwa der Formel $3\,FeSO_4 + 2\,NO$, variirt aber stark mit der Temperatur. Die Eigenschaften des flüssigen Stickoxyds sind bis jetzt nicht mit voller Sicherheit bekannt. So viel scheint aber sicher zu sein, dass die von Cailletet angegebenen physikalischen Daten, wie in den meisten Fällen, so auch bezüglich des Stickoxyds ganz falsch sind und dass das Stickoxyd, entsprechend seinem kleineren Moleculargewichte, viel niedriger siedet als das Stickoxydul (siehe folgende Seite).

Chemische Eigenschaften. Die bemerkenswertheste chemische Eigenschaft des Stickoxyds ist seine Fähigkeit, bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Sauerstoffmolecül zu spalten. Sobald Stickoxyd mit Sauerstoffgas oder mit Luft in Berührung kommt, so nimmt das farblose Gas sofort eine rothbraune Färbung an und absorbirt ohne Vermehrung seines Volumens sein halbes Volumen Sauerstoff:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

Dieses Verhalten des Stickoxyds ist schon von **Priestley** benutzt worden, um den Sauerstoff aus der Luft zu entfernen. Noch heute dient Stickoxyd zur Erkennung kleiner Mengen von Sauerstoff in Gasgemischen, da die auftretende Farbenänderung sehr charakteristisch ist. Auch beim Einleiten in concentrirte Salpetersäure wird das Stickoxyd oxydirt; man erhält rothe rauchende Salpetersäure.

Andererseits vermag das Stickoxyd selbst Oxydationswirkungen auszuüben: es unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor, sowie Magnesium verbrennen darin mit grossem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen erlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grossen, bläulichweissen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Licht einer solchen Flamme ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und hat daher ab und zu technische Verwendung gefunden.

Stickoxydul, N_2O.

Synonyma: Stickstoffoxydul, Lustgas, Lachgas.

Moleculargewicht $N_2O = 43,76$. Siedepunkt $-87°$; specifisches Gewicht des flüssigen Stickoxyduls 0,9369 bei 0°. Procentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 63,71 Procent Stickstoff, 36,29 Procent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxydul geben 100 ccm Stickstoff und 50 ccm Sauerstoff.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Das Stickoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel Wasser) mittelst überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduction des Stickoxydes mittelst schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Auch verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure liefern unter Umständen Stickoxydul.

Darstellung aus Ammoniumnitrat.

Am reinsten und leichtesten erhält man es durch Erhitzen des Ammoniumnitrats (salpetersauren Ammoniums), welches dabei geradeauf in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt. Die Zusammensetzung des Ammoniumnitrats wird ausgedrückt durch die Formel:

$$(NH_4)NO_3,$$

worin NH_4 einen metallähnlichen Körper bedeutet, der, analog den Metallen selbst, den Wasserstoff in Säuren zu ersetzen und dadurch Salze zu bilden vermag; die Zerlegung aber durch nachstehende Formelgleichung:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Ein Molecül Ammoniumnitrat liefert demnach geradeauf zwei Molecüle Wasser und ein Molecül Stickoxydul.

Eigenschaften.

Das Stickoxydul ist ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase sehr grosse Aehnlichkeit in einigen Eigenschaften zeigt, durch andere Eigenschaften aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen süsslichen Geruch und Geschmack, ist schwerer als atmosphärische Luft und coërcibel, d. h. es kann bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären, sonach bei einem Drucke, welcher 36 mal so gross ist, wie jener der atmosphärischen Luft, verdichtet werden. Es stellt dann eine tropfbare Flüssigkeit dar, die bei — 88° siedet, und bei — 115° zu einem festen, krystallinischen Körper erstarrt. Im flüssigen Zustande ist es durch ein ausserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet.

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und ertheilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen, und wird daher bei seiner Darstellung zweckmässig über warmem Wasser oder Salzwasser aufgefangen.

Es unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen verbrennen darin, angezündet, mit einem ähnlichen Glanze, wie im Sauerstoffgase. Auch entflammt sich darin ein nur noch glimmender Span von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich giebt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren Volumgewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas, mit Stickoxydgas gemengt, keine rothgelben Dämpfe von Stickstoffdioxyd, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas mit Stickoxydgas gemengt sich sogleich gelbroth färbt.

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Das Stickoxydulgas kann eingeathmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigenthümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl **Lustgas** genannt und wird (von Zahnärzten) als Anästheticum benutzt. Länger eingeathmet, bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäss- und Nervenaufregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigernd, hervor.

Stickoxydul vermag jedoch die Athmung nicht zu unterhalten.

Der Umstand, dass das Stickoxydul die Verbrennung leicht entzündlicher Körper unterhält und sich von allen anderen Oxyden des Stickstoffs dadurch unterscheidet, dass es ohne sofortige Vergiftungserscheinungen eingeathmet werden kann, hat zu einer sehr verhängnisvollen Anschauung geführt, die manches Opfer an Menschenleben

forderte und erst in neuester Zeit als irrig erkannt wurde. Man [illegible]
nämlich, das Stickoxydul, welches etwa doppelt so viel Sauers[illegible]
die Luft enthält, wirke bei der Athmung wie eine recht sauersto[illegible]
Luft, indem man die Begriffe eines mechanischen Gemenges un[illegible]
chemischen Verbindung nicht streng von einander schied. E[illegible]
traurigen Folgen, welche sich zeigten, als man in guten Apparate[illegible]
Fernhaltung der Luft reines Stickoxydulgas einathmen liess, brac[illegible]
der Erkenntniss, dass das Stickoxydul, abgesehen von seinen bera[illegible]
den und betäubenden Eigenschaften, hinsichtlich seiner Athem[illegible]
nicht mit dem Sauerstoff, sondern mit dem Stickstoff oder no[illegible]
mit dem Kohlendioxyd vergleichbar ist. Wie Stickstoff und [illegible]
dioxyd, so ist auch das Stickoxydul respirabel, d. h. es lässt sich [illegible]
einathmen, da es keine ätzenden Eigenschaften hat, die Ath[illegible]
organe nicht angreift und keinen widerwärtigen Geruch oder Ges[illegible]
besitzt. Dagegen unterhalten diese drei Gase die Athmun[illegible]
nicht; sie können daher nur in Mischung mit Sauerstoffgas [illegible]
ohne Schaden eingeathmet werden. Wie beim Einathmen [illegible]
Stickgases, so ersticken auch Menschen und Thiere beim Ein[illegible]
reinen Stickoxydulgases. Indessen ist hier noch ein bemerkens[illegible]
[illegible] während das Stickgas vom Kör[illegible]
[illegible] das in Wasser leicht lösliche Stick[illegible]
[illegible]

leicht zeigen, dass das gebildete Stickgas nach dem Erkalten genau den gleichen Raum einnimmt, wie das angewandte Stickoxydulgas.

Lässt man Stickoxydul über bis zur Rothgluth erhitztes Kalihydrat streichen, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt Kaliumnitrat bezw. Kaliumnitrit.

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$.

Synonyma: Nitrosylsäure, Acidum subnitrosum.

Moleculargewicht $H_2N_2O_2$ = 61,64. Procentische Zusammensetzung: 51,53 Procent Sauerstoff, 45,23 Procent Stickstoff, 3,24 Procent Wasserstoff.

Bildung. Die Salze der untersalpetrigen Säure oder die Hyponitrite bilden sich durch Reduction von Nitriten (z. B. mit Natriumamalgam oder Eisenhydroxydul) und durch Oxydation von Hydroxylamin (z. B. mit Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkalien; die freie Säure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin:

$$HO.NO + H_2N.OH = HO.N{=}N.OH + H_2O .$$

Darstellung. Zur Bereitung freier untersalpetriger Säure stellt man eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in absolut wasserfreiem Aether her und fügt unter Kühlung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz reines trockenes Silberhyponitrit hinzu, so lange als nach der Gleichung

$$Ag_2N_2O_2 + 2\,HCl = H_2N_2O_2 + 2\,AgCl$$

das gelbe Hyponitrit sich in weisses, käsiges Chlorsilber verwandelt. Wenn aller Chlorwasserstoff verschwunden ist, so filtrirt man durch ein trockenes Filter rasch und lässt den Aether unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit in einem trockenen Luftstrome im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur (Eis oder Kältemischung) verdunsten. Die untersalpetrige Säure hinterbleibt in Form weisser Krystallblättchen.

Eigenschaften. Die untersalpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, welches beim Abkühlen sofort zu einer weissen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle sind leicht löslich in Aether, aber sehr schwer löslich in Petroläther; aus der ätherischen Lösung fällt die Säure in Gestalt eines in der Kältemischung zu Blättchen erstarrenden Oeles. Die Säure ist sehr explosiv und ausserordentlich zersetzlich: schon beim Reiben mit dem Glasstabe bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit Aetzalkalien. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass in der untersalpetrigen Säure zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung mit einander stehen, entsprechend der Formel

$$(HO)N{=}N(OH) ,$$

denn wir kennen eine grosse Reihe wichtiger organischer Stickstoff-

verbindungen, die **Diazoverbindungen** (S. 159), welche ebenfalls sehr explosiv sind und zweifellos zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung enthalten. Die Zersetzung der untersalpetrigen Säure wird auch durch die Gegenwart saurer Dämpfe, z. B. durch die Gegenwart kleiner Mengen von Salzsäure, sehr beschleunigt. In Wasser löst sich die untersalpetrige Säure in jedem Verhältnisse, und diese Lösungen sind viel beständiger als die wasserfreie Säure, wenigstens lassen sie sich bei 0° einige Zeit aufbewahren. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch die Auflösung der Säure erleidet, entspricht dem Moleculargewichte $H_2N_2O_2$, welches auch durch die Untersuchung des Aethylesters und des Benzylesters (über den Begriff Ester vgl. bei Kohlenstoff) bestätigt worden ist.

Hyponitrite.

Die untersalpetrige Säure bildet zwei Reihen von Salzen und ist darin als eine schwache Säure der Kohlensäure analog. Ebenso wie das Natriumcarbonat, Na_2CO_3, so reagirt auch das Natriumhyponitrit:

$$NaON{-}NONa$$

stark alkalisch, das Mononatriumhyponitrit:

$$NaON{-}NOH$$

Nachweis der untersalpetrigen Säure.

dagegen auf Lackmus kaum mehr alkalisch, auf Phenolphtaleïn völlig neutral. Das wichtigste Salz der untersalpetrigen Säure ist das gelbe Silbersalz $Ag_2N_2O_2$, welches durch Schwerlöslichkeit und Beständigkeit ausgezeichnet ist (vgl. bei Silber) und daher zum Nachweis der untersalpetrigen Säure dient.

Zersetzung.

Bei der Explosion der untersalpetrigen Säure zerfällt sie in Wasser, Stickgas und Sauerstoffgas. Bei der langsamen Zersetzung wässeriger Lösungen bildet sich Stickoxydul:

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O ,$$

aber daneben entsteht auch etwas salpetrige Säure und Ammoniak.

Isountersalpetrige Säure.

Bereits beim Sauerstoff und beim Wasserstoff haben wir gelernt, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Formen auftreten kann: wir haben den metallischen Wasserstoff H, wie er als Legirung z. B. im Palladiumwasserstoff vorliegt, von dem Wasserstoffgase H_2 streng geschieden, und gesehen, dass das Ozon O_3 ganz andere Eigenschaften besitzt, als das Sauerstoffgas O_2, dieses wieder andere als der active Sauerstoff *in statu nascendi* O. Wir haben diese verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körper als **polymer** bezeichnet, weil sie sich durch ihre Moleculargrösse, also durch die Anzahl der Atome im Molecül von einander unterscheiden. Bei der untersalpetrigen Säure tritt uns ein anderer Fall entgegen: das bereits auf Seite 171 erwähnte sogenannte „Nitramid", $H_2N_2O_2$, welches aus einer organischen Verbindung, dem Nitrourethan, gewonnen wird, hat nicht nur **dieselbe procentische Zusammensetzung**, sondern auch die **gleiche Moleculargrösse**, wie die untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$. Solche Verbindungen, welche sich lediglich durch die Lagerung der Atome im Molecül

Isomerie.

von einander unterscheiden, bezeichnet man als **isomer** (vom griechischen ἴσος, *isos*, gleich, und μέρος, *meros*, der Theil). Die isountersalpetrige Säure zerfällt auch leicht in Wasser und Stickoxydul und verpufft beim Zusammen-

mit Aetzalkalien, ist aber gegen Säuren beständiger als die unter-
e Säure. Die Isoverbindung liefert kein schwer lösliches Silber-
r ein unlösliches Mercurisalz (vgl. bei Quecksilber). Wahrscheinlich
den beiden Verbindungen folgende Formeln zu:

$$\begin{array}{ccc} (HO)N & \quad & (HO)N \\ \| & & \| \\ (HO)N & & N(OH) \end{array}$$

Die beiden geometrisch isomeren Formen der untersalpetrigen Säure.

e man sieht, haben diese beiden Formeln nicht nur gleich viele sondern in ihnen kommen auch ganz die nämlichen Atomgruppen die räumliche Anordnung dieser Atomgruppen ist eine verschiedene. e Verbindungen nennt man geometrisch isomer oder stereo- Bei der untersalpetrigen Säure und ihrer isomeren Form ist diese sche Isomerie nicht mit voller Sicherheit bewiesen, aber bei vielen offverbindungen spielt die geometrische Isomerie eine sehr wichtige Körper, welche isomer, aber nicht geometrisch isomer sind, werden cturisomer bezeichnet. Wenn also ein wahres Nitramid existenz- äre, so würde dieses mit der untersalpetrigen Säure structur- in:

Geometrische und Structurisomerie.

$$H_2N{-}NO_2 \qquad\qquad (HO)N{=}N(OH)$$

Nitramid — untersalpetrige Säure.

ische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs.

s sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei rt von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden lässt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Beweis, dass sich durch Einwirkung von elektrischen Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

e U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Figur 70) n mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte und lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse on Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das er des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine lässt man eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, worauf die Vereinigung einer gewissen Menge der beiden Gase erfolgt. Die Kalilösung enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kalium, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

Fig. 70.



ure aus Luft nach Cavendish.

Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases stoffgase unter Mitwirkung der Luft lässt sich in folgender Weise ch machen. Man füllt einen etwa zwei Liter fassenden Glaskolben

verbindungen, die Diazoverbindungen ... eine mit ihrem unteren
sehr explosiv sind und zweifellos ... Spitze mündende Gasleitung
Bindung enthalten. Die Zersetzung ... welches man anzündet. Sobald
auch durch die Gegenwart saurer ... von Sauerstoffgas und Wasser
kleiner Mengen von Salzsäure, sehr ... eindringender Luft (welche de
die untersalpetrige Säure in jedem ... der Inhalt des Kolbens vo
sind viel beständiger als die ... gebildete Wasser röthet Lack
sich bei 0° einige Zeit aufbew... überhaupt die charakteristischen Reac
welche das Wasser durch die ... in grossem Maassstabe benutzt man
dem Moleculargewichte $H_2N_2O_2$ ... wie sie die Figur 71 darstellt, ode
des Aethylesters und des ... werden nur mit dem Natronsalpete
Kohlenstoff) bestätigt word...

Hyponitrite. Die untersalpetrige Säure ...
darin als eine schwache ...
das Natriumcarbonat, ...

stark alkalisch, das ...

Nachweis der untersalpetrigen Säure. dagegen auf Lackm...
neutral. Das ...
Silbersalz $Ag_2N_2O_2$ ...
ausgezeichnet ...
salpetrigen S...

Zersetzung. Bei der ...
Wasser, St...
wässerigen ...

aber der ...

Isountersalpetrige Säure.

Fig. 71.

... von Salpetersäure in einer cylindrischen Retort...

... verschlossen und besitzen daher einen Fülltrichter c ...
... der Schwefelsäure. Besondere Cautelen sind n...
... eine wasserfreie Säure (98 bis 100 Proc.) herstellen ...
... erst in neuester Zeit geliefert wird. In allen F...
... Säure, eventuell nach vorheriger Kühlung durch thön...
... in thönernen Ballons (*BB* auf Figur 71, *EE* auf Figur ...
Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen bringt man gleiche Gewi...
... und getrockneten Salpeters und concentrirter Schwefels...
... eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit durch einen Glasst...
... Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter i...
... und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichter...
... Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun mit einer geräum...

n welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, und unter guter Abkühlung, so wie es Figur 73 ohne weitere Er-genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem

Fig. 72.



Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase.

lestillirt, so lange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert gen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des

Fig. 73.



Gewinnung von Salpetersäure im Kleinen.

ndes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muss dieselbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Partien heisses giessen und so das Salz theilweise lösen.

Um die so gewonnene, von Stickstoffdioxyd gelb gefärbte Salpetersäure von dieser, und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die salpetrige Säure etc. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

Experimente mit Salpetersäure.

1. Constatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und thierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung der Hitze. Dass sich die Salpetersäure bei schwacher Rothglühhitze in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zerlegt, lässt sich folgendermaassen veranschaulichen.

In den Hals des mit grob gepulvertem Bimstein zum Theil gefüllten kleinen, mit einer seitlichen Abzugsröhre versehenen Platinkolbens *a* (Figur 74)

Fig. 74.



Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser.

ist mittelst Gyps die gläserne, nicht ganz bis auf den Boden reichende Tropfröhre *b* eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An die Abzugsröhre ist ebenfalls durch Gypskitt die Röhre *c* luftdicht angefügt, deren U-förmiger Theil an seinem unteren Buge mit einem kleinen Kölbchen *d* verbunden, im Uebrigen aber von kaltem Wasser umgeben ist. An das andere Ende der Röhre *c* ist eine Gasleitungsröhre eingepasst, welche unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glascylinder steht.

Man erhitzt nun den Platinkolben mittelst eines kräftigen Gasbrenners, bis derselbe hellroth glüht, und lässt hierauf starke chlorfreie Salpetersäure tropfenweise aus der Tropfröhre durch Oeffnen des Hahnes in den Kolben fliessen. Alsbald entwickeln sich rothgelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, welche, in der erkalteten U-Röhre verdichtet, sich in dem Kölbchen als braunes Liquidum (Stickstofftetroxyd) ansammeln, während in dem Glas-

nder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und, nach der Füllung desselben, einen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist.

Kork- und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, ie durch Salpetersäure und Stickstoffdioxyd rasch zerstört werden.

4. Einwirkung des Lichtes; 5. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, fer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 6. auf organische Stoffe: ündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses uches ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter refelsäure und Salpetersäure, sowie rectificirtes, reines, zur Winterzeit er erwärmtes Terpentinöl anzuwenden und, um sich vor Verletzung zu tzen, das Terpentinöl mittelst eines an einem langen Stiele befestigten sses in das Säuregemisch, welches sich in einem Porcellanschälchen det, zu giessen; 7. Entfärbung der Indigolösung und 8. eigenthümliche ung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Fig. 75.



Darstellung von Stickstofftetroxyd, N_2O_4.

Die rothe, rauchende Salpetersäure erhält man durch Destillation von g Salpeter und 100 g concentrirter Schwefelsäure, oder auch wohl durch illation von 100 g Salpeter, 3,5 g Stärkemehl und 100 g Schwefelsäure 1,85 Volumgewicht.

Darstellung von Stickstofftetroxyd.

Um Stickstofftetroxyd in grösserer Menge darzustellen, füllt man eine er schmelzbare Glasretorte zu einem Drittel mit wohl ausgetrocknetem und lvertem, salpetersaurem Blei und verbindet dieselbe, wie aus Figur 75 htlich ist, mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen, offenen Spitze ezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das in der Retorte bis zur beginnenden Rothgluth, wobei es in Bleioxyd, rstoff und Stickstofftetroxyd zerfällt, welches letztere sich in der U-förn Röhre zu einer anfangs durch einen Gehalt an salpetriger Säure ichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die nden Partien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge

Um die so gewonnene, von St… von dieser, und überhaupt von de… zu befreien, leitet man durch die … Kohlensäure, welche die salpetri… durch farblos macht.

Experimente mit Salpetersäure

Mit Salpetersäure lassen … gende Versuche anstellen:

1. Constatirung der sa… und thierische Gewebe (ein S… sich die Salpetersäure bei … stoff und Wasser zerlegt. …

In den Hals des … kleinen, mit einer seitlichen …



Zer…

…sen daraus, dass di… Salze enthalten.

Statt der Retort… man auch eine Verbre… Röhre für Elementar… anwenden, und dies… Verbrennungsofen … in diesem Falle aber d… die Röhre höchste… Hälfte mit dem Salz… es muss oberhalb d… durch Aufklopfen d… ein Canal hergestellt… und es ist darauf z… dass das Salz ba… Schmelzen kommt, … vordere Theil der R… hörig heiss bleibt. … sich aufblähende S… sonst pfropfenartig v… und die Röhre … Wenn man bei dieser… ment das eine E… U-Röhre mit einer Ga… röhre verbindet, wel… das Wasser einer … schen Wanne tauc… sich auch hier da… zeitig entwickelte S… gas auffangen. — R… als die Darstellung … …at ist aber dieje… arseniger Säure (S. … einem einfachen G… ausgeführt werden … … besonderen A… … bedarf.

Die Bildung des … … Ammonium… Verbrennung des W… … atmosphärischer … … man zweckm… … des auf S. … … gebildeten Appara… … das Wasserstof… … Stunden lang … … dann da… … angesammel… … ist vollkommen … man es … … durch Schw… … rein…

…stickoxyds in Sa…

kaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem, freiem Jod eine blassrothe Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium entfärbt. (Empfindliche Reactionen auf salpetrige Säure.)

Darstellung des Stickoxyds.

Das Stickoxyd erhält man in Ermangelung eines Kipp'schen Apparates am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspänen mit Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht in dem Figur 76 abgebildeten Apparate, und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwickelung nach; durch Nachgiessen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure zugiesst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

Experimente mit Stickoxydgas.

1. Bildung rother Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschliesst die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser hebt, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich weiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder mit der Mündung nach abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die rothen Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmässig vertheilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. — Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Lässt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkelrothgelb. Besonders instructiv ist die Versuchsanordnung, welche Figur 77 zeigt. Das untere Gefäss wird mit Wasser angefüllt und mit etwas alkalischer Lackmuslösung oder Congorothlösung gefärbt; das obere, welches auch etwas Wasser enthalten muss, füllt man mit Stickoxyd. Dann lässt man durch B langsam Sauerstoff zutreten: es bilden sich rothe Dämpfe, die vom Wasser so energisch absorbirt werden, dass ein luftverdünnter Raum entsteht und das Wasser aus dem unteren Gefässe durch das zur Spitze ausgezogene Rohr A springbrunnenartig emporsteigt. Dabei tritt Farbenwechsel (Lackmus: roth; Congoroth: blau) ein. Sorgt man dafür, dass gegen Ende der Operation das Sauerstoffgas nur sehr allmählich zutritt, so gelingt es bei Anwendung reiner Gase, das gesammte Gasvolumen zur Absorption zu bringen. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durch einander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Span. Auch mittelst einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einem Cylinder über Quecksilber auf und lässt dann Lackmustinctur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoff ein, so wird sie sogleich geröthet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giesst in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz.

Darstellung des Stickoxydulgases.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Figur 78 vorgenommen.

Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstossenes kohlensaures Ammonium in mit etwas Wasser verdünnte, chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Ueberschuss davon hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muss stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muss mässig gehalten und dadurch die Bildung weisser Dämpfe vermieden

Fig. 78.



Darstellung von Stickoxydul.

werden. Das Gas wird über warmem Wasser oder über Salzwasser aufgefangen, da es von kaltem Wasser in erheblicher Menge aufgelöst wird.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Verbrennung eines Spans, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydulgas mit Wasserstoffgas, und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rothgelben Dämpfe. 5. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuathmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von der Grösse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten, hölzernen Mundstück versehen ist.

Stickwasserstoffsäure, HN_3.

Synonyma: Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid.

Moleculargewicht $HN_3 = 42{,}82$. Siedepunkt $+ 37^{\circ}$. Procentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 97,67 Procent Stickstoff, 2,33 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickwasserstoffdampf geben 150 ccm Stickgas und 50 ccm Wasserstoffgas.

Bildung.

Stickwasserstoffsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine eiskalte verdünnte wässerige Lösung von Hydrazin, N_2H_4.

Derivate der Stickwasserstoffsäure, bei denen das Wasserstoffatom durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen ersetzt ist, erhält man aus sehr vielen organischen Derivaten des Hydrazins. Namentlich die aus Säurederivaten des Hydrazins in dieser Weise erhaltenen Verbindungen spalten sich bei der Einwirkung von Alkalien unter Bildung stickwasserstoffsaurer Salze, welche mit verdünnter Schwefelsäure freie Stickwasserstoffsäure geben. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure erhält man auch durch Einwirkung von Stickoxydul auf die Natriumverbindung des Ammoniaks; eine Umsetzung, welche besonders geeignet ist, Aufschluss über die Constitution der Stickwasserstoffsäure zu geben:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>O + H_2NH = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>NH + H_2O.$$

Darstellung.

Zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure versetzt man Diazoguanidinnitrat mit Natronlauge, lässt kurze Zeit stehen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt [1]).

Eigenschaften.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, bewegliche und sehr leicht flüchtige Flüssigkeit von charakteristischem, stechendem Geruche, der etwas an Phosphorwasserstoff erinnert. Die wasserfreie Säure siedet bei + 37° und lässt sich nur mit grosser Vorsicht handhaben, da sie explosionsfähig ist und ihre Dämpfe sehr giftig wirken. Sie mischt sich mit Wasser unter spontaner Erwärmung in allen Verhältnissen; die wässerigen Lösungen der Säure, wenigstens wenn sie nicht allzu concentrirt sind, lassen sich ohne Gefahr aufbewahren. Will man daraus die wasserfreie Säure darstellen, was aber nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln und nicht mit zu grossen Mengen geschehen sollte, so erhitzt man die Lösung mit einem aufsteigenden und einem absteigenden Kühler, lässt die Dämpfe zum Trocknen durch ein Rohr mit Chlorcalciumstücken streichen und verdichtet sie in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine sehr starke Säure, die selbst in den verdünntesten Lösungen blaue Pflanzenfarben sofort röthet. Ihr Lösungsvermögen für Metalle ist kein so grosses wie dasjenige der Salpetersäure, denn die Stickwasserstoffsäure kann als eine ganz sauerstofffreie Verbindung natürlich keine Oxydationswirkungen ausüben; auf solchen beruht ja, wie wir gesehen haben, ein guter Theil der lösenden Wirkung der Salpetersäure. Indessen löst sich in Stickwasserstoffsäure Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwickelung auf. Dabei bilden sich lösliche Salze der Stickwasserstoffsäure.

Salze der Stickwasserstoffsäure.

Die Salze der Stickwasserstoffsäure sind, wie auch die freie Säure, vom theoretischen Standpunkte aus ganz ausserordentlich interessante Verbindungen. Sie bestehen lediglich aus Stickstoff und einem Metall.

[1]) Vergl. Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart 1894), Bd. II, S. 500.

Während wir auf S. 160 gesehen haben, wie ausserordentlich wenige Metalle sich mit dem Stickstoff direct vereinigen, ist uns nun durch die Stickwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand gegeben, Verbindungen des Stickstoffs mit jedem beliebigen Metall herzustellen: und zwar ganz überaus stickstoffreiche Verbindungen. Wenn wir später eine andere sauerstofffreie Säure, die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), kennen lernen werden, so wird uns eine ausserordentliche Aehnlichkeit zwischen diesen beiden sehr flüchtigen starken Säuren auffallen. Diese Aehnlichkeit erstreckt sich auch auf die Eigenschaften ihrer Salze, deren Krystallform und Löslichkeit. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure, NaN_3, krystallisirt in Würfeln und schmeckt salzig wie das gewöhnliche Kochsalz (Chlornatrium); ihr Silbersalz, AgN_3, sowie ihr Mercurosalz, HgN_3, ist unlöslich wie Hornsilber, $AgCl$, und Calomel, $HgCl$. Alle Salze der Stickwasserstoffsäure unterscheiden sich aber von denjenigen der Chlorwasserstoffsäure durch ihre Explosivität, die namentlich bei den Schwermetallsalzen hervortritt.

Die Stickwasserstoffsäure ist im Jahre 1890 von Th. Curtius entdeckt worden.

Hydrazin, N_2H_4.

Synonymon: Diamid.

Moleculargewicht: N_2H_4 = 31,88. Schmelzpunkt + 1,4°, Siedepunkt 113°. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,013. Procentische Zusammensetzung: 87,45 Procent Stickstoff, 12,55 Procent Wasserstoff.

Bildung. Hydrazin bildet sich bei der Reduction von untersalpetriger Säure oder isountersalpetriger Säure:

$$HON{=}NOH + 6H = H_2N{-}NH_2 + 2H_2O .$$

Eine Anzahl organischer stickstoffreicher Verbindungen, meist Säurederivate des Hydrazins, spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin ab, welches in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisirt [1]).

Darstellung. Diazomethandisulfosaures Kalium (30 g) wird fein zerrieben und in eine Lösung von Kaliumsulfit eingetragen, welche man durch Neutralisiren von 45 g Kaliumdisulfitlösung (durch Sättigen von 20procentiger Kalilauge mit Schwefeldioxyd erhalten) mit 9 bis 10 g Pottasche hergestellt hat. Beim gelinden Erwärmen entfärbt sich die Masse, ein Zeichen dafür, dass sämmtliche Diazoverbindung durch Reduction in ein Derivat des Hydrazins übergegangen ist. Nun giebt man 150 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Hydrazinsulfat, welches, in die berechnete Menge Barytwasser eingetragen, eine wässerige Hydrazinlösung liefert:

[1]) Bezüglich der Einzelheiten vergl. Erdmann, Organische Präparate (Chemische Präparatenkunde, Bd. II), S. 486.

$$N_2H_4.H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = N_2H_4 + 2H_2O + BaSO_4.$$

Hydrazinsulfat Barythydrat Hydrazin Baryumsulfat.

Will man das Hydrazin in wasserfreiem Zustande herstellen, so darf man nicht mit zu kleinen Substanzmengen arbeiten. Man löst 1 kg Hydrazinsulfat in möglichst wenig heissem Wasser, giebt die berechnete Menge Aetzkali hinzu und destillirt die Hauptmenge des Wassers in einer verzinnten Metallretorte ab. Der Rückstand wird mit seinem gleichen Volumen 96 procentigen Weingeistes versetzt, wobei Kaliumsulfat ausfällt. Man saugt den Niederschlag auf einem Nutschenfilter ab und destillirt das Filtrat, wobei zuerst Spiritus, dann eine verdünnte, schliesslich, von 115° an, eine concentrirte Hydrazinlösung übergeht. Diese fractionirt man unter vermindertem Druck (bei 100 bis 150 mm) und gewinnt so Hydrazinhydrat, $N_2H_4 + H_2O$. Nun füllt man 500 g Baryumoxyd, BaO, in einen Glasballon von etwa 600 ccm Inhalt und biegt den engen Hals dieses Ballons, der etwa einen halben Meter lang sein muss, an seinem oberen Ende retortenförmig um, um ihn ohne Kautschukstopfen mit einem Glaskühler verbinden zu können. Dann fügt man in kleinen Portionen von 5 ccm allmälig 160 ccm Hydrazinhydrat zu dem Baryumoxyd hinzu, erhitzt einige Stunden im Oelbade auf 110 bis 120° und destillirt endlich unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrome. Will man ganz sicher sein, dass das Hydrazin absolut wasserfrei ist, so muss es nochmals unter Zusatz von etwas Baryumoxyd aus einem kleinen Fractionskolben destillirt werden.

Eigenschaften.

Das Hydrazin bildet bei Winterkälte weisse Krystalle, welche bei + 1,4° schmelzen. Die entstehende farblose Flüssigkeit hat bei 15° das specifische Gewicht 1,013, bezogen auf Wasser von 4°. Das Hydrazin siedet unter einem Druck von

71	mm bei	56°,
761,5	„ „	113,5°,
1490	„ „	134,6°.

Das Hydrazin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis; dabei tritt starke Erhitzung ein. Zunächst verbindet sich das Hydrazin mit 1 Molecül Wasser zu Hydrazinhydrat:

$$H_2N{-}NH_2 + H_2O = H_2N{-}NH_3(OH),$$

wobei 18,6 Calorien frei werden. Dieses Hydrat löst sich aber wieder unter Erhitzung in Wasser (ähnlich wie Aetzalkalien), wobei nochmals 19,2 Calorien frei werden; dabei scheint sich eine unbeständige Verbindung, $N_2H_4 + 2H_2O$, zu bilden. Wenn man also wasserfreies Hydrazin mit viel Wasser vermischt, so werden im Ganzen 37,8 Calorien frei.

Hydrazinhydrat.

Das Hydrazinhydrat, $N_2H_5(OH)$, hat wesentlich andere Eigenschaften als das freie Hydrazin, N_2H_4. Das Hydrat zeigt einen höheren

Siedepunkt und einen niedrigeren Schmelzpunkt; es lässt sich nu durch die allerstärksten wasserentziehenden Mittel in freies Hydrazi umwandeln:

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.
Hydrazin, N_2H_4	113°	+ 1°	1,01
Hydrazinhydrat, N_2H_6O . . .	120°	— 40°	1,03.

Die wässerigen Lösungen des Hydrazins machen die Haut schlüpfrig wie ätzende Alkalilaugen und bläuen noch in den stärksten Verdünnungen sofort rothes Lackmuspapier; das Hydrazin ist eine starke Base. Concentrirte Lösungen dieser Base wirken, namentlich in der Wärme, auf organische Substanzen ganz ähnlich ein wie Aetzkali; Korkstopfen und Kautschukverbindungen sind daher bei der Darstellung des Hydrazins zu vermeiden. Das Hydrazinhydrat greift beim längeren Erhitzen auch das Glas an, während das wasserfreie Hydrazin diese Eigenschaften nicht mehr besitzt. Ausser diesen ätzenden Eigenschaften des Hydrazins ist besonders seine starke Reductionskraft zu bemerken.

Mit Aldehyden bildet das Hydrazin leicht Azine, die sich meist durch Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationskraft auszeichnen. Die Verbindung des Bittermandelöls (des Benzaldehyds) mit Hydrazin, das Benzalazin, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 93° und dient zur Abscheidung und Reinigung des Hydrazins. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich nämlich das Benzalazin leicht wieder in Bittermandelöl, welches mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, und Hydrazin, welches beim Erkalten in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisirt.

Benzalazin.

Hydrazinsalze.

Die Hydrazinsalze haben in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der alkalischen Erden und sollen daher im Anschluss an diese beschrieben werden.

Das Hydrazin wurde im Jahre 1887 von Curtius entdeckt, aber nur in Form seiner Salze und seines Hydrats erhalten. Freies Hydrazin stellte zuerst Lobry de Bruyn im Jahre 1895 dar.

Ammoniak, NH_3.

Synonyma: Alkalische Luft; flüchtiges Alkali; Salmiakspiritus; Salmiakgeist.

Moleculargewicht NH_3 = 16,94. Schmelzpunkt — 78,3°, Siedepunkt — 33,7°. Specifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei 0° (Wasser = 1) 0,6233. Dichte des Ammoniakgases (Luft = 1) 0,59. Absolutes Gewicht: 1 Liter Ammoniakgas wiegt unter den Normalbedingungen 0,775 g. Procentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 82,47 Procent Stickstoff, 17,70 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Ammoniakgas geben 150 ccm Wasserstoffgas und 50 ccm Stickgas.

Vorkommen.

Ammoniak ist ein ständiger Bestandtheil des fruchtbaren Bodens häufig ein Bestandtheil des natürlichen Wassers und endlich auch ein regelmässiger Bestandtheil der Luft, wenngleich es in letzterer nur in äusserst minimaler Menge vorkommt. Ammoniakhaltige Mineralien

sind der Carnallit (vergl. S. 157) und der Apophyllit. Ammoniakreiche Mineralien sind, wenn wir von den an Vulcanen vorkommenden Chlorammoniumsublimaten absehen, kaum bekannt; es ist bemerkenswerth, dass sich trotz der grossen Verbreitung des Ammoniaks in der Natur nirgends grössere Ansammlungen dieses Stoffes vorfinden. Offenbar hängt dies mit der Leichtlöslichkeit und Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen, andererseits aber auch mit der für den Landwirth sehr wichtigen Eigenschaft jedes thonigen Bodens zusammen, eine gewisse Menge von Ammoniak zu binden und mit grosser Zähigkeit festzuhalten. Auch der Umstand, dass die Ammoniaksalze im Boden der Oxydation unterliegen (S. 172), wird dazu beigetragen haben, dass sich nirgends grössere Lager von Ammoniakverbindungen in der Natur gebildet haben, wie dies doch bei der Salpetersäure der Fall ist.

Bildung.

Ammoniak bildet sich bei der Verwitterung und sonstigen Zersetzung der stickstoffhaltigen Felsarten und wird daher von Vulcanen und Fumarolen exhalirt. Ferner entsteht es bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe und in geringerer Menge aus der feuchten Luft bei Gewitterentladungen (S. 162). Das Ammoniak ist ferner das Endproduct aller energischen Reductionsprocesse, denen wir irgend welche Sauerstoffverbindungen oder Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs unterwerfen. So bildet es sich, wenn ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird:

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

Auch wenn organische Stickstoffverbindungen mit Alkalien oder besser mit rauchender Schwefelsäure (Kjeldahl'sche Reaction) erhitzt werden, geht meist ihr gesammter Stickstoff in Ammoniak über. Aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff erhält man das Ammoniak nur schwierig; am besten noch durch Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung. In grösserer Menge bildet sich die Salzsäureverbindung des Ammoniaks, der Salmiak, wenn man durch ein Gemisch von Stickgas, Wasserstoffgas und Salzsäuregas elektrische Funken schlagen lässt.

Darstellung.

Bis zum Beginne des neunzehnten Jahrhunderts dienten fast ausschliesslich thierische Stoffe als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ammoniaks. Im Alterthume scheinen Ammoniakverbindungen zuerst bei der Benutzung thierischer Stoffe als Feuerungsmaterial beobachtet worden zu sein. Noch heute dient in den holzarmen Steppen des Orients getrockneter Kameelmist als fast ausschliessliches Heizmaterial; dabei beobachtet man in den Rauchfängen Sublimate, welche aus der Chlorwasserstoffverbindung des Ammoniaks bestehen. Solcher Natur scheint das Rohmaterial für die Ammoniaksalze gewesen zu sein, welche im Alterthume von Armenien und Aegypten aus in den Handel kamen; nebenbei mögen auch die an Vulcanen gesammelten Sublimate als Ausgangsproduct gedient haben. Dieses Salz wurde als *Sal Armeniacum*,

dann auch, anscheinend in Folge einer Verwechslung mit dem in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalz, als *Sal Ammoniacum*, abgekürzt als Salmiak bezeichnet. Von dem Namen *Sal Ammoniacum* stammt die Bezeichnung Ammoniak. Im Mittelalter wurde im faulenden menschlichen und thierischen Harn eine weitere Quelle für die Darstellung von Ammoniak aufgefunden; auch gewann man es durch trockene Destillation von Knochen oder Hornabfällen (Hirschhornsalz).

Gegenwärtig sind diese Methoden, welche den vielen Ammoniak gebrauchenden Gewerben einen sehr unsauberen Charakter gaben, ganz verlassen. Die Hauptquelle für Ammoniak ist jetzt die trockene Destillation der Steinkohle, die zum Zwecke der Gewinnung von Leuchtgas oder von Koks in sehr grossem Maassstabe technisch ausgeführt wird. Auch die Melasse der Rübenzuckerfabriken kann auf Ammoniak verarbeitet werden, da sie viel organischen Stickstoff enthält. In den Schweineschlächtereien Chicagos wird auch heute noch durch Verarbeitung der „Tankwässer" eine gewisse Menge thierischen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen.

Um das Ammoniak aus Gaswasser, welches eine unreine, mit theerigen Producten durchsetzte verdünnte wässerige Ammoniumcarbonatlösung darstellt, in reinem Zustande zu gewinnen, unterwirft man das Gaswasser der Destillation mit Kalk und fängt das übergehende Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Eindampfen des Destillats erhält man dann Ammoniumsulfat, von welchem jährlich mehrere hunderttausend Tonnen producirt werden. Um aus dem Ammoniumsulfat wieder freies Ammoniak, nunmehr im reinen Zustande, zu gewinnen, destillirt man es mit gelöschtem Kalk und trocknet das entweichende Gas durch Aetzkalk oder gebrannten Marmor.

Physikalische Eigenschaften.

Das Ammoniak ist farblos und luftförmig. Es besitzt einen stechend durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch. Den Gasgesetzen folgt das Ammoniak mit nur sehr mässiger Genauigkeit; 1 Liter gasförmiges Ammoniak wiegt 0,775 g statt 0,762 g (letztere Zahl erhält man, indem man das Moleculargewicht des Ammoniaks mit 0,044 98, dem halben Gewichte eines Liters Wasserstoffgas, multiplicirt). Dies liegt daran, dass die Molecüle des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur bereits sehr erhebliche Kräfte auf einander ausüben; ein mässiger Druck genügt, um Ammoniak zu verflüssigen. Bei $+10^0$ beträgt dieser Druck $6^1/_2$ Atmosphären. Das Ammoniak kann daher streng genommen nicht als Gas bezeichnet werden, es zeigt vielmehr das Verhalten eines überhitzten Dampfes (vergl. S. 143).

Flüssiges Ammoniak siedet bei $-33{,}7^0$ und bildet eine farblose bewegliche Flüssigkeit, welche in einem Gemische von Kohlensäure und Aether leicht zu weissen Krystallen erstarrt, die bei $-78{,}3^0$ schmelzen. Das flüssige Ammoniak gehört zu den wenigen Substanzen, welche eine höhere specifische Wärme besitzen, als das Wasser: seine specifische

ärme ist 1,23. Aus diesem Grunde ist die Verdunstungskälte, die gen 300 Calorien beträgt, in hohem Maasse von der Temperatur abhängig, bei welcher die Verdampfung erfolgt. Da diese Verdunstungskälte des flüssigen Ammoniaks von sehr grosser praktischer Wichtigkeit für die künstliche Eiserzeugung (vergl. bei Kohlendioxyd) ist, so sind in der nachstehenden Tabelle die genauen Werthe für Temperaturen von — 40 bis + 40° (233 bis 313° absoluter Temperatur) angegeben. In der dritten Rubrik dieser Tabelle findet man den Druck des flüssigen Ammoniaks bei den betreffenden Temperaturen in Kilogrammen auf den Quadratmeter angegeben; in der vierten das Volumen, welches 1 kg des dampfförmigen Ammoniaks bei der betreffenden Temperatur einnimmt.

Temperatur (Celsiusgrade)	Verdunstungskälte (in Wärmeeinheiten)	Druck kg pro qm	Gasvolumen cbm pro kg	Absolute Temperatur
— 40	332,7	7200	1,607	233
— 35	331,8	9300	1,257	238
— 30	330,6	11900	0,998	243
— 25	329,1	15100	0,800	248
— 20	327,2	19000	0,646	253
— 15	324,9	23700	0,525	258
— 10	322,3	29200	0,432	263
— 5	319,4	35800	0,358	268
0	316,1	43500	0,298	273
+ 5	312,5	52400	0,250	278
+ 10	308,6	62700	0,211	283
+ 15	304,4	74500	0,180	288
+ 20	299,9	87900	0,154	293
+ 25	295,0	103100	0,132	298
+ 30	289,7	120100	0,114	303
+ 35	284,0	139100	0,099	308
+ 40	278,0	160100	0,087	313

Die kritische Temperatur des flüssigen Ammoniaks liegt sehr hoch.

Löslichkeit.

Ammoniak ist ausserordentlich leicht löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, viel weniger in warmen Flüssigkeiten. Die Absorption geht unter starker Erhitzung vor sich. Die wässerige Auflösung des Ammoniakgases besitzt denselben stechenden Geruch wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft und reagirt stark alkalisch. Sie führt die Namen Ammoniakflüssigkeit, kaustisches Ammoniak, Salmiakspiritus oder Salmiakgeist und findet in der Technik und in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Wasser nimmt bei 0° mehr als sein tausendfaches Volumen gasförmigen Ammoniaks auf; dabei dehnt sich das Wasser auf mehr als das doppelte Volumen aus, so dass die Lösung trotz der starken Ge-

wichtszunahme mit steigendem Ammoniakgehalte eine **Abnahm**e speoifischen Gewichts zeigt. Aus dem specifischen Gewichte wässerigen Ammoniaks findet man den Procentgehalt aus folg Tabelle:

Specifisches Gewicht wässeriger Ammoniaklösungen bei 1

Procentgehalt	Specifisches Gewicht	Procentgehalt	Specifisches Gewicht
1,0	0,9959	19,0	0,9283
2,0	0,9915	20,0	0,9251
3,0	0,9873	21,0	0,9221
4,0	0,9831	22,0	0,9191
5,0	0,9790	23,0	0,9162
6,0	0,9749	24,0	0,9133
7,0	0,9709	25,0	0,9106
8,0	0,9670	26,0	0,9078
9,0	0,9631	27,0	0,9052
10,0	0,9593	28,0	0,9026
11,0	0,9556	29,0	0,9001
12,0	0,9520	30,0	0,8976
13,0	0,9484	31,0	0,8953
14,0	0,9449	32,0	0,8929
15,0	0,9415	33,0	0,8907
16,0	0,9380	34,0	0,8885
17,0	0,9347	35,0	0,8864
18,0	0,9314	36,0	0,8844.

Da das Ammoniak in warmem Wasser sehr viel weniger lö ist als in kaltem, so entwickelt sich beim Erhitzen von Salmiak Ammoniakgas in reichlicher Menge. Durch Kochen verliert der Salm geist alles Ammoniak, es bleibt nur Wasser zurück.

Chemische Eigenschaften.

Ammoniak ist ein ungemein reactionsfähiger Körper, welcher sehr viele Grundstoffe, Metalle wie Metalloide, energisch einw Einige Metalle werden schon von dem trockenen Gase beim Erwär angegriffen, indem sich Wasserstoff entwickelt; so bildet sich z. B. Natrium Natriumamid, $NaNH_2$, nach der Gleichung

$$2\,Na + 2\,NH_3 = 2\,NaNH_2 + H_2\,.$$

Bei vielen anderen Metallen wird die Einwirkung des Ammon durch die Gegenwart von Wasser und von Luft begünstigt; daher ist wässerige Ammoniak ein chemisches Lösungsmittel für viele Me und Metallverbindungen. Manche Metalle, wie z. B. das Zink, wickeln bei der Lösung in Ammoniakflüssigkeit Wasserstoff, an wie z. B. das Kupfer, lösen sich nur unter Mitwirkung des Lufts stoffs. In beiden Fällen entstehen Verbindungen von Metallhydrox mit Ammoniak. Auf dieser Lösungsfähigkeit des Salmiakgeistes Metalle und Metallverbindungen beruht seine Verwendung in der Me industrie und bei der häuslichen Behandlung von Metallgegenstän

eim Putzen von Metallen und Metalllegirungen ist das Ammoniak den Säuren in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es weniger zerstörend wirkt und in Folge seiner Flüchtigkeit sehr leicht und vollständig wieder entfernt werden kann, sobald der gewünschte Effect erreicht ist.

Basische Eigenschaften; Ammoniaksalze.

Die wässerige Auflösung des Ammoniaks hat stark basische Eigenschaften. Da alle Basen Hydroxylverbindungen sind (vergl. S. 181), so schliessen wir daraus, dass die wässerige Auflösung des Ammoniakgases eine chemische Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, nämlich das Ammoniumhydroxyd, $NH_4(OH)$, enthält. In dieser Verbindung verhält sich das Ammonium, NH_4, genau so wie ein Alkalimetall. Das Ammoniumhydroxyd und diejenigen zahlreichen Verbindungen, welche durch Addition von Säuren an Ammoniak entstehen und unter dem älteren Namen Ammoniaksalze bekannt sind, sollen daher als Ammoniumverbindungen im Anschluss an die Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums abgehandelt werden, da sie namentlich mit den letzteren eine ganz überraschende Aehnlichkeit zeigen.

Verbindungen mit Metallsalzen.

Da das Ammoniak sich sowohl mit Metallhydroxyden als auch mit Säuren zu vereinigen vermag, so wirkt es auch auf die meisten Metallsalze in wässeriger Lösung ein. Für die analytische Chemie ist es dabei von besonderem Interesse, ob lösliche Ammoniakverbindungen entstehen, wie dies z. B. bei den Salzen des Silbers, Kupfers, Nickels, Zinks und Cadmiums der Fall ist, oder ob das Ammoniak das betreffende Metall (z. B. Blei, Wismuth, Aluminium, Quecksilber) in Form eines unlöslichen Hydroxydes oder einer unlöslichen Ammoniakverbindung ausfällt. Einige Salze haben aber die bemerkenswerthe Eigenschaft, in wasserfreiem Zustande grosse Mengen trockenen Ammoniakgases aufzunehmen unter Bildung von Verbindungen, die sich zum Theil (wie z. B. diejenige des Chlorsilbers) beim Erwärmen wieder unter Ammoniakgasentwickelung zersetzen, zum Theil aber (wie z. B. diejenige des Chlorzinks und des Chlorcalciums) eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen.

Wird Ammoniakgas in ätherischer Lösung bei Temperaturen unter -20^0 mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, so verbindet es sich damit zu einer in Aether unlöslichen, wenig beständigen Verbindung, $2\,NH_3 + 3\,H_2O_2$.

Erkennung und Bestimmung.

Man erkennt das Ammoniak am Geruch, an der Bläuung rothen Lackmuspapieres, welches man in angefeuchtetem Zustande mit Hülfe eines aufgedeckten Uhrglases über der alkalisch gemachten Probe anbringt und somit den beim Erwärmen entweichenden Ammoniakdämpfen aussetzt, sowie ferner an den weissen Nebeln von Salmiak, welche auftreten, wenn man den Ammoniakdämpfen einen mit mässig concentrirter Salzsäure befeuchteten Glasstab nähert. Ganz geringe Spuren von Ammoniak werden durch die Fällung von Quecksilbersalzen nachgewiesen. Dies ist namentlich für die Prüfung von Trinkwasser wichtig, welches Ammoniak nicht enthalten soll. Da nämlich ver-

Nachweis im Wasser durch Nessler's Reagens.

wesende thierische Stoffe im Boden zunächst Ammoniak und salpetrige Säure geben, welche im normalen durchlüfteten Boden nach einiger Zeit in Salpetersäure übergehen (zuerst verschwindet die salpetrige Säure und nach längerer Zeit das Ammoniak), so ist ein einigermaassen nennenswerthes Vorkommen von Ammoniak im Wasser ein bedenkliches Anzeichen dafür, dass das betreffende Wasser vor noch nicht sehr langer Zeit mit solchen verwesenden, daher Fäulniskeime bezw. Krankheitskeime enthaltenden Stoffen in Berührung gestanden haben kann. Man fügt zu dieser Prüfung zu 10 ccm des Wassers zwei Tropfen Nessler'sches Reagens [1]).

Um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen, destillirt man die Probe unter Zusatz von reiner, aus Natriummetall dargestellter Aetznatronlauge und fängt die übergehenden Dämpfe in Salzsäure auf. Die Menge des vorhandenen flüchtigen Alkalis ergiebt sich bereits aus dem Verbrauche an Salzsäure; genauer bestimmt man gewichtsanalytisch das übergegangene Ammoniak, indem man es in Form von Platinsalmiak (vergl. bei Platin) abscheidet und entweder den Platinsalmiak oder, was meist bequemer ist, das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Metall zur Wägung bringt.

Zersetzung des Ammoniaks.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt unter Verdoppelung seines Volumens in seine Bestandtheile: in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser:

$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O;$$

gleichzeitig wird bei Ueberschuss von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak gebildet. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich entzünden und verbrennt dann zu Wasser und Stickgas.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Ammoniakgases aus Salmiak.

Zur Darstellung gasförmigen Ammoniaks aus Salmiak und gelöschtem Kalk bedient man sich des in beistehender Figur 79 dargestellten Apparates. Man nimmt gewöhnlich auf 100 g Salmiak 200 g Kalk und erhitzt die

---

[1]) 2 g Jodkalium werden in 5 ccm Wasser gelöst, Quecksilberjodid HgJ_2 so lange zugegeben, bis auch bei gelindem Erwärmen ein Theil des schweren rothen Pulvers ungelöst bleibt, und mit 20 ccm Wasser nach dem Erkalten verdünnt. Nach einiger Zeit filtrirt man und giebt zu 20 ccm Filtrat 30 ccm concentrirte Kalilauge (1 : 2). Dieses Nessler'sche Reagens giebt mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen schon in den verdünntesten Lösungen einen röthlichbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg_2NJ + H_2O$. Andere Quecksilbersalze geben mit freiem Ammoniak ebenfalls in sehr verdünnter Lösung Fällungen: Sublimat einen weissen, Mercuronitrat einen schwarzen Niederschlag.

ene Mischung, am besten auf einem Volhard'schen Gasofen (siehe bei enstoff), in einem Kolben bei mässigen Gasflammen. Das entweichende wird durch einen mit Stückchen von gebranntem Marmor gefüllten der geleitet, um u trocknen. Die üblichen Entrungsmittel für , wie Schwefel-, Phosphorpent-, Chlorcalcium, en nämlich auf Ammoniakgas che-h ein und sind da- in diesem Falle zu gebrauchen. das Ammoniakgas halb so leicht ist die Luft, so kann es, wie unsere r zeigt, direct in n umgekehrten cylinder ohne rflüssigkeit auf-en.

Fig. 79.

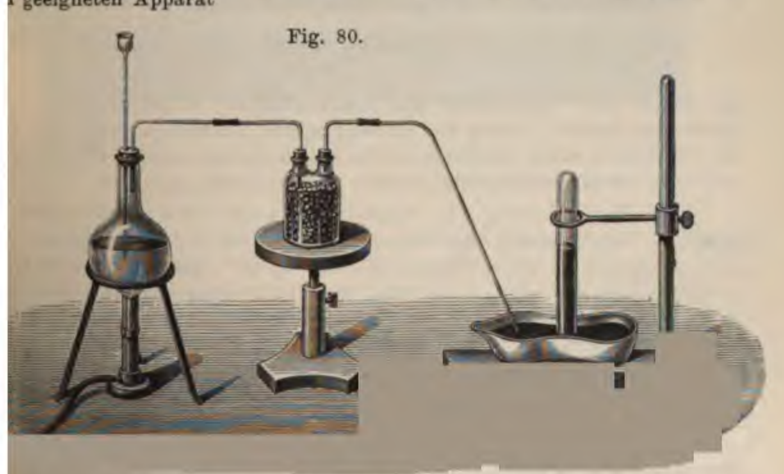


Darstellung von Ammoniakgas aus Salmiak.

Darstellung des Ammoniakgases.

ur Darstellung Ammoniaks als im Kleinen er- man starkes wäs-ges Ammoniak mit kleiner Flamme zum Kochen, leitet das sich reichlich entwickelnde , um es zu trocknen, durch eine mit Stücken gebrannten Marmors ge-e Flasche und fängt es über Quecksilber auf. Figur 80 versinnlicht den geeigneten Apparat

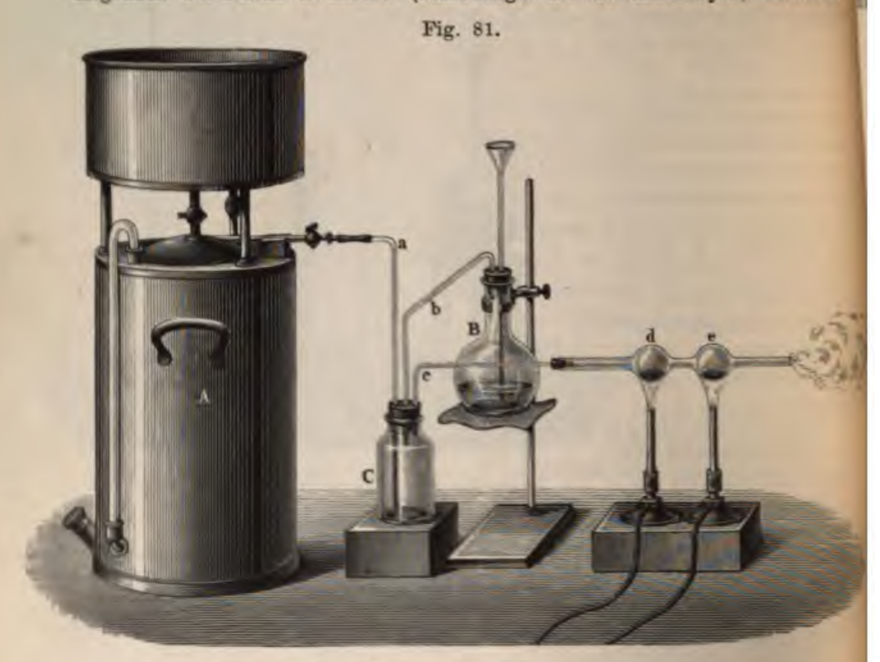
Fig. 80.



Entwickelung von Ammoniakgas aus Salmiakgeist.

Die Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoffgas und Stickoxyd bei der Einwirkung von Platinschwamm (statt des Platinschwammes kann auch fein vertheiltes Eisenoxyd dienen) zeigt die Figur 81. Aus dem Kolben *B*, besser noch aus einem Kipp'schen Apparate entwickelt man das Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure (S. 193), mischt es in der Flasche *C* mit Wasserstoffgas, welches man langsam aus dem Gasometer *A* zutreten lässt, und erhitzt dann die Kugeln *d* und *e*, welche die Contactsubstanz enthalten. Unter Erglühen des Platinschwammes (beziehungsweise des Eisenoxyds) entweicht

Fig. 81.



Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd.

ein Strom von Wasserdampf und Ammoniakgas, in welchem das letztere durch den Geruch, durch die Bläuung rothen Lackmuspapieres und durch die bei Nähern eines mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Glasstabes auftretenden Salmiaknebel leicht erkannt werden kann.

Zur **Verdichtung des Ammoniakgases** dient am einfachsten der in Figur 82 abgebildete Apparat. In den Schenkel *ab* des anfangs bei *c* offenen Glasrohres *abc* bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf bei *c* zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *ab* gelinde, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas und sammelt sich in *c* als farblose, bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber

Fig. 82.



Verdichtung des Ammoniakgases.

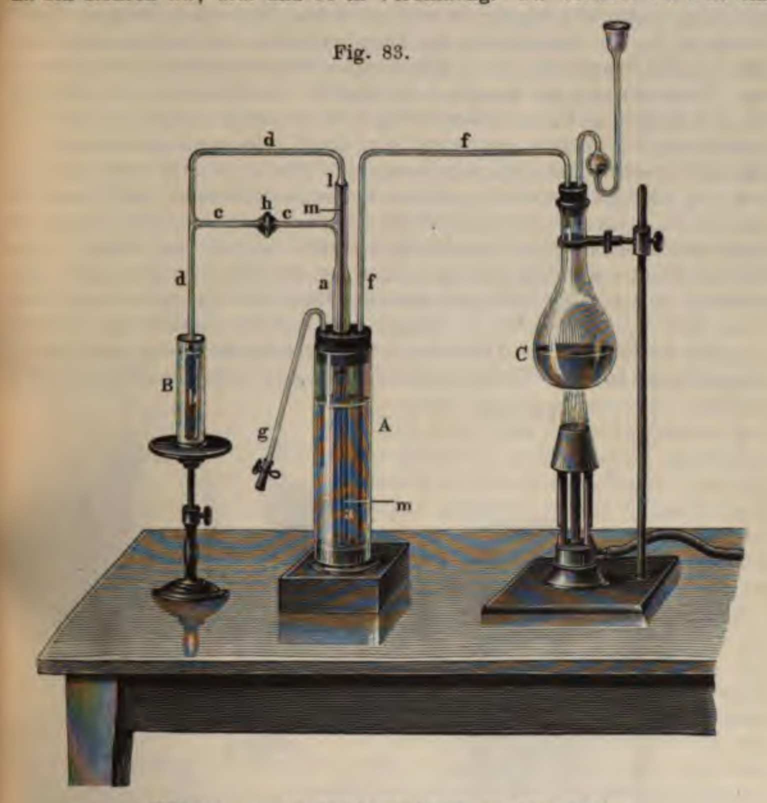
absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Verdichtung des Ammoniaks und Kälteerzeugung beim Verdunsten des liquiden.

Sehr instructiv lässt sich die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, mittelst der in Figur 83 versinnlichten Vorrichtung demonstriren.

Zwei starke Glasröhren *a* und *b* von 16 mm Durchmesser und 38 und 10 cm Länge, an einem Ende zugeschmolzen, sind an ihren oberen Enden mit den Röhren *dd*, *mm* und *cc* in Verbindung. *dd* verläuft bei *l* in eine

Fig. 83.



Kälteerzeugung durch verflüssigtes Ammoniak.

engere Röhre *mm* von 1 mm Durchmesser, und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre *a* zusammengeschmolzen, so dass *mm* bis auf den Boden derselben reicht. *a* und *b* sind ferner durch die Querröhre *cc* in Verbindung, welche mit dem Glashahn *h* versehen ist. Die Röhre *a*, bis zu $^3/_4$ mit einer bei $+ 8^0$ vollkommen gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol gefüllt, befindet sich, durch Korke oben und unten befestigt, in den starken Fusscylinder *A* von 30 cm Höhe und 7 cm Weite eingesetzt. Durch den oberen, den Cylinder gleichzeitig verschliessenden Kork ist ausserdem der Heber *g* und die Schenkelröhre *ff*, letztere bis auf den Boden von *A* reichend, eingefügt, deren anderes Ende mit dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben *C* in Verbindung steht. Eine dritte, auf

der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung des oberen Korkes dient dazu, bei Ausführung des Versuches den Cylinder A mit warmem Wasser zu füllen.

Um den Versuch auszuführen, füllt man den Cylinder A zu $^3/_4$ mit warmem Wasser, dreht den Hahn h auf und stellt das Rohrende b in den Cylinder B, der mit eiskaltem Wasser (Wasser, Eisstücke enthaltend) gefüllt ist, und bringt hierauf das Wasser im Kolben C rasch zum Sieden. Die durch ff entweichenden Dämpfe bringen bald auch das Wasser im Cylinder A ins Sieden, dadurch wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in a ausgetrieben, entweicht durch cc und verdichtet sich unter seinem eigenen Drucke in b. Die Austreibung des Ammoniakgases wird beschleunigt, wenn man in dem Wasser in A zur Erhöhung seines Siedepunktes Kochsalz auflöst. Vermehrt sich das liquide Ammoniak in b nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in C, und zieht mittelst des Hebers g allmählich das heisse Wasser aus A, welches man vorsichtig durch kaltes und schliesslich durch Eiswasser ersetzt. Entfernt man nun den Cylinder B und dreht den Hahn h zu, so strömt das wieder gasförmig werdende Ammoniak aus b durch dd und mm in a ein, wo es absorbirt wird. Die durch die ersten eintretenden Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Absorption im Raume oberhalb desselben, und das noch flüssige Ammoniak siedet nunmehr in b wie im luftleeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre, über b geschoben, ist in wenigen Augenblicken angefroren.

Die Ausführung des Versuches bietet keine Gefahr, wenn der Apparat gut gearbeitet ist; der Vorsicht halber kann man aber die Röhre a, soweit

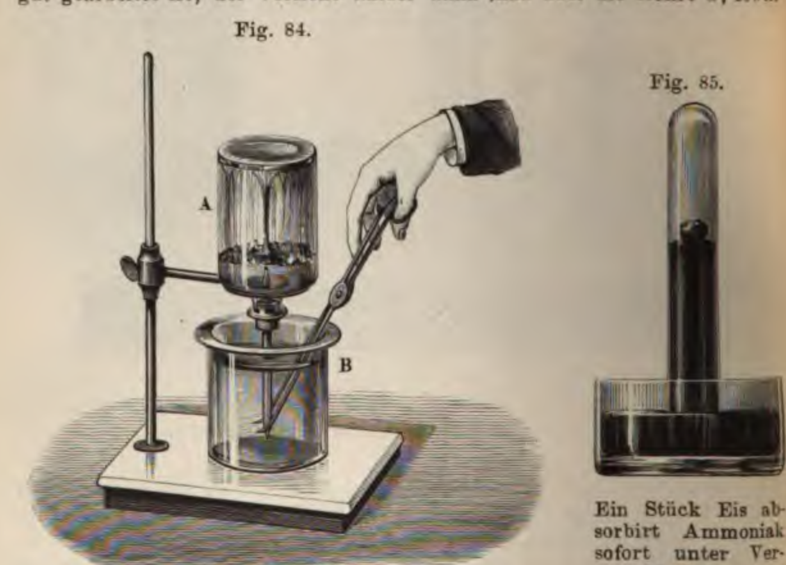


Fig. 84.

Wasser absorbirt Ammoniakgas.

Fig. 85.

Ein Stück Eis absorbirt Ammoniak sofort unter Verflüssigung.

sie aus dem Cylinder A ragt, anfangs mit einem Drahtnetz oder einem Tuche umgeben.

Absorption des Ammoniakgases durch Wasser.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbirt wird, zeigt folgender Versuch. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche A, Fig. 84, ist mit einem Stopfen geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden

spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche Spitze derselben ist offen, die äussere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben, und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nöthig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit wie in Fig. 80 entwickelte Gas mittelst einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden der mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten leeren Flasche zu leiten, und dieselbe, wenn man sicher sein kann, dass sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Stopfen zu verschliessen.

Schmelzen des Eises im Ammoniak.

Ein sehr interessanter Versuch ist das **Schmelzen des Eises im Ammoniakgase** unter rascher Volumabnahme des letzteren (Figur 85). Man füllt einen Glascylinder über Quecksilber zu $^2/_3$ mit Ammoniakgas, und lässt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniakgase in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird.

Carré's Eismaschine.

Auf der Verdunstungskälte des durch Druck verflüssigten Ammoniaks beruht die **Carré'sche** Eismaschine, Figur 86. Dieser Apparat besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche durch eine Röhre verbunden sind. Das Gefäss A enthält bei 0° gesättigtes, wässeriges Ammoniak. Dieses wird allmählich erwärmt und das Gefäss B durch kaltes Wasser gut gekühlt. Das Ammoniak wird durch das Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen Gefässe B. Ist das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so stellt man das Gefäss A in kaltes Wasser und die abzukühlende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder D, und steckt den letzteren in den Hohlraum E des Gefässes B. Das verflüssigte Ammoniak verdunstet nun rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird, wodurch das Gefäss B bald unter den Gefrierpunkt erkaltet und im Cylinder D Eisbildung erfolgt. Näheres über die modernen Methoden der Eiserzeugung siehe bei Kohlendioxyd.

Fig. 86.

Carré'sche Eismaschine.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt nachstehender Versuch:

Oxydation des Ammoniaks durch Platinschwamm und Luft.

In die Mitte einer 50 bis 60 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 cm lange Schicht von platinirtem Asbest (mit fein vertheiltem Platinschwamm durchsetzten Asbest) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von geröthetem, auf der anderen von blauem Lackmuspapier. Das dem gerötheten Papiere entsprechende Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem verdünntes Ammoniak enthaltenden Glaskölbchen, in welches ausserdem noch eine bis unter das Flüssigkeitsniveau

in passender Weise befestigt eine Platindrahtspirale. Man erwärmt den Ammoniakliquor gelinde und lässt einen raschen Sauerstoffstrom hindurchgehen. Die Berührung mit der Platinspirale veranlasst eine langsame Verbrennung des Ammoniaks, wobei die Platinspirale ins Glühen kommt, und sich das Becherglas mit weissen Nebeln von Ammoniumnitrit erfüllt. Wird der Versuch länger fortgesetzt, so treten rothe Dämpfe von NO_2 und N_2O_3 auf.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumamid,

$$2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2,$$

bewirkt man am einfachsten, indem man mit Natronkalk sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas durch eine Kugelröhre leitet, in welcher sich ein Stückchen blankes Kalium befindet (Fig. 90, a. v. S.). Beim Erwärmen verwandelt sich das Metall in eine tiefblaue, dann olivengrüne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei der Reaction entwickelt sich Wasserstoffgas, welches fortbrennt, wenn man der Mündung der Röhre eine Flamme nähert. Zum Gelingen des Experimentes ist es nothwendig, jede Spur von Feuchtigkeit und von Luftsauerstoff fern zu halten und die Erhitzung des Metalles erst dann zu beginnen, wenn der Apparat mit reinem Ammoniakgase gefüllt ist.

Hydroxylamin, $NH_2(OH)$.

Synonymon: Oxyammoniak.

Moleculargewicht $NH_3O = 32{,}82$. Schmelzpunkt $+ 33^\circ$, Siedepunkt bei 22 mm Druck $+ 58^\circ$; specifisches Gewicht 1,35. Procentische Zusammensetzung: 48,39 Procent Sauerstoff, 42,47 Procent Stickstoff, 9,14 Procent Wasserstoff.

Bildung. Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Stickoxyd:

$$NO + 3H = NH_2(OH).$$

Auch höhere Oxyde des Stickstoffs können zu Hydroxylamin reducirt werden, die Salpetersäure am besten dann, wenn man ihr Hydroxyl vor zu weitgehender Reduction durch Veresterung (vergl. bei Kohlenstoff) schützt, also z. B. das Aethylnitrat mit Reductionsmitteln (z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure) behandelt. Hydroxylaminsalze bilden sich ferner bei der Spaltung von Oximen mit Mineralsäuren; so erhält man das salzsaure Salz sehr leicht bei der Einwirkung kalter concentrirter Salzsäure auf Knallquecksilber (siehe bei Quecksilber).

Darstellung. Zur Darstellung des Hydroxylamins geht man vom hydroxylamindisulfosauren Kalium aus (vergl. bei Schwefelsäure), welches beim Erhitzen mit Wasser schwefelsaures Hydroxylamin liefert. Mit Chlorbaryum wird das schwefelsaure Hydroxylamin in Hydroxylaminchlorhydrat umgewandelt, welches man in Methylalkohol löst und mit einer methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium umsetzt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt unter vermindertem Drucke, wobei zuerst der Methylalkohol, dann das in der gut gekühlten Vorlage erstarrende Hydroxylamin übergeht.

Das freie Hydroxylamin ist eine geruchlose, aus weissen Nadeln stehende Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist, an der Luft rfliesst, bei 33° schmilzt und unter 60 mm Druck bei 70°, unter mm Druck bei 58° destillirt. Das Hydroxylamin ist viel schwerer Wasser; es besitzt das auffallend hohe specifische Gewicht 1,35. ist brennbar und zersetzt sich beim unvorsichtigen Erhitzen unter xplosion. In Wasser ist das Hydroxylamin in jedem Verhältnisse slich: die Lösungen reagiren alkalisch, aber lange nicht so stark wie ejenigen des Ammoniaks oder gar des Hydrazins. Wir nennen deslb das Hydroxylamin eine **schwache** Base.

Eigenschaften.

Die Salze des Hydroxylamins entstehen aus der Base durch directe ddition von Säuren ohne Wasseraustritt, sind meist leichtlöslich in asser, theilweise auch in Alkohol. Seine Salze mit starken Säuren agiren **sauer**, weil das Hydroxylamin als eine schwache Base diese äuren nicht vollständig zu neutralisiren im Stande ist. Die beiden ichtigsten von ihnen sollen hier gleich kurz beschrieben werden, bwohl wir die entsprechenden Säuren erst in späteren Capiteln genauer ehandeln.

Salze des Hydroxylamins.

Salzsaures Hydroxylamin: NH_3O, HCl. Krystallisirt aus asser in Blättern, aus Alkohol in spiessigen (monoklinen) Krystallen, t löslich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol (Trennung von lmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Salzsaures Hydroxylamin.

Schwefelsaures Hydroxylamin: $(NH_3O)_2, H_2SO_4$. Krystallisirt grossen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in lkohol unlöslich.

Schwefelsaures Hydroxylamin.

Durch Reduction geht das Hydroxylamin leicht in Ammoniak über:

Reactionen des Hydroxylamins.

$$NH_3O + 2H = NH_3 + H_2O.$$

Andererseits hat das Hydroxylamin auch selbst starke reducirende Eigenschaften, namentlich in alkalischer Lösung; seine Salze zeigen diese Eigenschaft in viel geringerem Grade. Man erkennt das Hydroxylamin noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 daran, dass es aus einer heissen alkalischen Kupfersalzlösung sofort rothes Kupferoxydul, aus einer kalten alkalischen Kupferlösung dagegen gelbes Kupferhydroxydul fällt. Charakteristisch für das Hydroxylamin ist ferner seine Fähigkeit, mit Aldehyden eigenthümliche Verbindungen, die **Oxime**, zu bilden, welche sowohl schwach basische, als auch schwach saure Eigenschaften besitzen.

Bei energischer Oxydation geht das Hydroxylamin in salpetrige Säure über:

$$NH_2(OH) + 2O = NO(OH) + H_2O.$$

Unter gewissen Umständen lässt sich aber die Oxydation, wie wir bereits auf Seite 197 gesehen haben, auch so leiten, dass nur zwei

Wasserstoffatome, die im Hydroxylamin an Stickstoff gebunden sind, fortoxydirt werden:

$$H_2N(OH) + O = H_2O + N(OH);$$

die so entstehenden Reste N(OH) treten dann paarweise zu untersalpetriger Säure zusammen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali mit dem Chlorid der Benzolsulfosäure, $C_6H_5 . SO_2Cl$, zusammenbringt: das Hydroxylamin geht dabei unter Abgabe von Wasserstoff in untersalpetrige Säure über, während die Benzolsulfosäure, $C_6H_5 . SO_3H$, sich unter Sauerstoffverlust in Benzolsulfinsäure, $C_6H_5 . SO_2H$, verwandelt. Als Zwischenproduct bildet sich eine complicirtere Verbindung, welche man als Benzsulfhydroxamsäure bezeichnet.

Das Hydroxylamin ist im Jahre 1865 von Lossen entdeckt und 1891 von Lobry de Bruyn rein dargestellt worden.

Helium, He[1]).

Atomgewicht He = 4,0. Moleculargewicht He = 4,0. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 2,0. Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,018 g. Dichte (Luft = 1): 0,14. Werthigkeit unbekannt.

Vorkommen.

Das Helium findet sich in den den glühenden Sonnenball umgebenden leichten Gasmassen. Beobachtet man das Spectrum der Protuberanzen, d. h. derjenigen glühenden Gasmassen, welche durch eruptive Processe hoch über die Oberfläche der Sonne herausgeschleudert werden, so findet man darin eine charakteristische, der Natriumlinie benachbarte Heliumlinie im gelben Theile des Spectrums (vergl. das Heliumspectrum auf beistehender Tafel I). In der Atmosphäre unserer Erde findet sich das Helium ebenfalls, aber nur in ausserordentlich geringer Menge; etwas mehr in einigen stickstoffhaltigen Quellen, z. B. der Schwefelquelle Raillère in Cauterets (Pyrenäen). Die Hauptmenge des auf der Erde anscheinend überhaupt nur spärlich vorkommenden Heliums findet sich in gebundenem Zustande in Mineralien, wo es den gebundenen Stickstoff theils begleitet, theils ersetzt. Diejenigen Mineralien, in welchen das Helium regelmässig oder doch häufig vorkommt, sind die namentlich in Skandinavien verbreiteten eigenthümlichen Gesteine, die gleichzeitig reich an seltenen Erden sind: Uran, Thorium, Yttrium, Titan, Tantal, Niob, und ähnliche seltene Grundstoffe enthalten. In diesen Mineralien begleitet das Helium den Stickstoff[2]), und ersetzt ihn auch mitunter fast vollständig. Als

[1]) Die nachfolgenden Capitel über Helium und Argon sind nach eigenen, im physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführten und zum grössten Theile anderweitig noch nicht veröffentlichten Untersuchungen bearbeitet.

[2]) Ueber das Vorkommen gebundenen Stickstoffs im Urgestein vergl. S. 157.

Mineralien, in denen sich nicht nur Spuren, sondern meist bemerkbare Mengen von Helium vorfinden, sind Cleveït, Euxenit, Ytterspat, Monazit, Aeschynit, Fergusonit zu nennen.

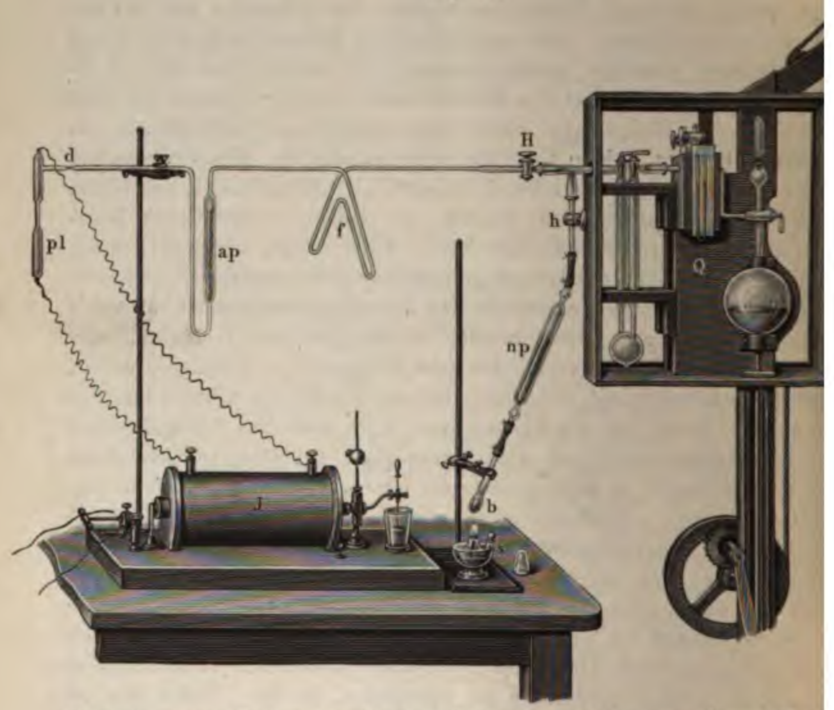
Darstellung.

Zur Darstellung des Heliums eignet sich in erster Linie der Cleveït; auch können gewisse Sorten von Euxenit und von Fergusonit, welche nicht allzu grosse Massen gebundenen Stickstoffs enthalten, mit Vortheil verwandt werden. Man erhitzt das gepulverte Mineral für sich an der Luft oder im Vacuum, um Wasser, Kohlendioxyd und andere Gase, welche in diesen Mineralien weniger fest gebunden sind als das Helium, zu entfernen. Das so vorbereitete Mineral mischt man mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Kaliumdichromats und erhitzt das Gemisch mit mässiger Flamme bis zum Schmelzen des Dichromats, wobei unter lebhaftem Aufschäumen das Helium entweicht. Man benutzt zweckmässig zu dieser Operation kleine Birnen aus schwer schmelzbarem Glase, die man sich aus einem Stück Verbrennungsrohr am Gebläse vor einem flachen Stück Holzkohle sehr leicht selbst herstellen kann. Eine solche, mit dem Gemisch von Cleveït und Kaliumdichromat gefüllte Glasbirne wird durch Schlauchverbindung mit einem Natronkalk und Phosphorpentoxyd enthaltenden Trockenrohr *np* und dieses wieder in der gleichen Weise mit der Quecksilberluftpumpe *Q* verbunden (siehe Figur 91 a. f. S.). Da es auf absolute Luftdichtigkeit der Verbindungen hierbei ganz besonders ankommt, so muss das Eindringen von Luft zwischen Glasrohr und Kautschukschlauch dadurch völlig unmöglich gemacht werden, dass man den Schlauch, so weit er auf dem Glasrohr aufsitzt, mit Gummifäden umwickelt. Nachdem der Hahn *h* geöffnet und die Birne *b* mittelst der Quecksilberluftpumpe *Q* luftleer gepumpt worden ist, man sich auch von der vollkommenen Dichtheit des Apparates überzeugt hat, öffnet man den Hahn *H*, welcher durch Glasschliff mit der Pumpe verbunden ist und pumpt nunmehr auch die sich an diesen Hahn anschliessenden Theile des Apparates vollkommen luftleer. Um hier jede Kautschukverbindung zu vermeiden, ist das Plückerrohr *pl* an das Trockenrohr *ap* direct angeschmolzen und, um den Apparat weniger zerbrechlich zu machen, zwischen *H* und *ap* eine Feder *f* aus Glasrohr (Kundt'sche Glasfeder) eingeschaltet. Diese Glasfeder ermöglicht es, die Lage des Plückerrohres *pl* innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu verändern, ohne dass ein Abbrechen zu befürchten wäre; eine solche Beweglichkeit ist deswegen sehr wünschenswerth, weil die Capillare des Rohres *pl* genau auf den Spalt eines Spectroskops eingestellt werden muss. Das Spectroskop ist in unserer Figur 91 der besseren Uebersichtlichkeit halber fortgelassen.

Ist der ganze Apparat vollkommen luftleer, was man daraus ersieht, dass der von dem Inductor *J* zu den in das Plückerrohr *pl* eingeschmolzenen Aluminiumdrähten geführte Strom reichlich grünes Kathodenlicht erzeugt, welches das ganze Rohr *pl* anfüllt, so schliesst

man die Pumpe Q ab und erhitzt die Glasbirne b mittelst der Spirit
lampe s. Das entwickelte Helium, in dem Rohre np von
letzten Spuren von Kohlensäure und Wasserdampf befreit, tritt du
die geöffneten Glashähne h und H, das federnde Rohr f und
Trockenrohr ap in das zur Aufnahme des Edelgases bestimmte Rohr
Das Rohr ap ist mit einem Gemisch von echtem Goldschaum u
Phosphorpentoxyd gefüllt. Der Goldschaum ist nothwendig, um

Fig. 91.



Darstellung von Helium aus Cleveït. Q Quecksilberluftpumpe, h und H Gl
hähne, f Glasfeder, np und ap Trockenröhren, b Glasbirne, pl Plückerro
J Inductor, s Spirituslampe.

Quecksilberdämpfe, welche von der Pumpe herrühren, zurückzuhalt
Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel hat Berthelot
einem schweren Irrthume geführt (vergl. Liebig's Annalen 1895, 2
230). Sobald die ersten Spuren von Helium in das Rohr pl eintret
verschwindet das grüne Kathodenlicht und das Rohr strahlt statt dess
ein intensives, wohlthuendes Licht aus, das ein wenig ins Gelbli
und zugleich nach Rosa spielt. Das Spectroskop zerlegt die
fast weisse Licht in eine Reihe farbiger, scharf abgegrenzter Lini
von denen die gelbe Linie sich ganz besonders durch glänzende Hell
keit auszeichnet. Wenn das Spectrum seine volle Intensität errei



Argon,
Spectrum von Dorn.
Argon,
blaues Spectrum.
Argon,
rothes Spectrum.
Helium.
80
75
70
65
60
55
50
45
40



hat, so schmilzt man das Rohr *pl* an der verjüngten Stelle *d* ab. Sauerstoffgas mischt sich dem so erzeugten Helium nur dann bei, wenn man die Birne *b* zu stark und unvorsichtig erhitzt; eine kleine Beimengung von Sauerstoff stört übrigens die Beobachtung des Heliumspectrums gar nicht, da die einzige Linie des Sauerstoffs, welche unter den hier obwaltenden Bedingungen sichtbar zu werden pflegt (vergl. das Sauerstoffspectrum auf der beigefügten Spectraltafel) in der Lichtstärke hinter den blendend hellen Heliumlinien ausserordentlich zurücktritt. Statt einer Plückerröhre kann man natürlich eine ganze Anzahl solcher Röhren gleichzeitig an den Apparat anschmelzen und in einer Operation mit Helium füllen. Ein helles Heliumspectrum liefern solche Rohre bereits bei sehr geringem Gasdruck; es genügt eine Gasmenge, welche einem Drucke von 1 bis 3 mm Quecksilber entspricht; die hellste Heliumlinie (Wellenlänge 587,6 mμ) sieht man noch bei ausserordentlich viel kleineren Drucken.

Spectra der permanenten Gase.

(Erklärung zu der beistehenden Tafel I.)

Die auf der beistehenden Tafel I farbig wiedergegebenen Spectra der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Inductor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 4 bis 7 cm (etwa 20 Funken in der Secunde) in Plückerröhren zu erhalten, welche unter vermindertem Drucke mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hinter einander verbundene Accumulatoren; für das blaue Argonspectrum schaltet man der Röhre parallel eine Leydener Flasche von mässiger Grösse ein. In den nach der Natur gezeichneten Spectren der Tafel I sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Eintheilung des Spectrums ist nach Wellenlängen erfolgt, da die sonst vielfach übliche Scala von Bunsen und Kirchhoff eine ganz willkürliche ist und mit jedem anderen Prisma eine andere Streuung der Farben erzielt wird. Eins haben aber alle Spectralapparate gemeinsam: sie streuen im Blau und Violett viel stärker als in dem weniger brechbaren Roth. Deswegen würde das Bild eines beobachteten Spectrums ganz verzerrt werden, wenn man es auf eine nach Wellenlängen eingetheilte Millimeterscala eintragen wollte. Deswegen ist bei unseren Spectren eine (nicht mitgezeichnete) Millimetereintheilung entsprechend der Scala von Bunsen und Kirchhoff zu Grunde gelegt, und dies ist die Ursache, weshalb die Abstände der beigeschriebenen Zahlen, welche Wellenlängen bedeuten, keine constanten sind, sondern von Roth nach Violett sich ständig vergrössern. Diese Zahlen bedeuten Hundertstel μ, also die Zahl 50 z. B., die etwa in der Mitte der Spectra liegt, entspricht einer Wellenlänge von 500 mμ. Diejenigen Linien, welche besonders hell und charakteristisch sind, sind etwas nach rechts verbreitert gezeichnet, damit sie genügend hervortreten und für den Beschauer das Bild dem natürlichen Eindrucke möglichst entspricht. Weil dadurch aber die Genauigkeit der Ablesung von Wellenlängen auf der Spectraltafel selbst nothgedrungen etwas erschwert wird, so seien nachfolgend die Wellenlängen aller verzeichneten Linien noch tabellarisch zusammengestellt.

1. Linien des Wasserstoffs:

656 mμ 486 „	Hauptlinien.	410 mμ 434 „	Nebenlinien.

2. Einzige stets deutlich sichtbare Sauerstofflinie:

617 mμ scharfe Linie.

3. Linien und Banden des Stickstoffs:

670 bis 574 mμ Streifen	497 mμ
534 mμ Linie	492 „ Linien
519 „ verbesserte Linie	486 „
508 „ linke Kante einer Bande	

478 mμ	442 mμ	Banden, die sich nach rechts meist sehr erheblich verbreitern.
476 „	437 „	
462 „	427 „	
457 „	420 „	
450 „	414 „	

4. Spectrum des Heliums: nur ganz scharfe Linien.

707 mμ schwach	495 mμ
688 „ mittelstark	470 „ stark.
587 „ blendend hell	446 „
502 „ sehr stark	

5. Spectra des Argons.

a) Rothes Spectrum (Druck 3 mm):

707 mμ schwach
696 „ halbstark

674 mμ	561 mμ	450 mμ	starke Linien.
640 „	556 „	435 „	
629 „	550 „	433 „	
602 „	545 „	420 „	
591 „	519 „	419 „	
574 „	517 „	416 „	

b) Blaues Spectrum (Druck unter 1 mm, hohe Spannung):

707 mμ	500 mμ	480 mμ	443 mμ
695 „	496 „	473 „	440 „
514 „	492,3 „	461 „	438 „
505 „	487 „	448 „	435 „

c) Grünes Spectrum (Spectrum von Dorn, Druck 100 bis 200 mm):

707 mμ	559 mμ	510 mμ
696 „	555 „	474 „
656 bis 626 mμ helle Bande	551 „	472 „
619 „ 612 „ Bande	547 „	470 „
605 „ 600 „ „	545 „	468 „
596 mμ	544 „	432 „
592 „	517 „ sehr hell	421 „
564 „ sehr hell	513 „	

Die Haupteigenschaften des Heliums sind seine grosse Leichtigkeit, seine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und die ausserordentlich intensive Lichterzeugung bei der Einwirkung stark gespannter Ströme. Helium ist das zweitleichteste von allen bekannten Gasen; seine Dichte ist nur die doppelte des Wasserstoffs, von dem es sich aber sehr wesentlich bereits durch sein physikalisches Verhalten unterscheidet. Das Helium entspricht allen Anforderungen, welche der Physiker an ein ideales Gas stellt (Seite 38), in viel vollkommenerem Maasse, als dies bei dem Wasserstoff der Fall ist. Wasserstoffthermometer stimmen zwar bis zu einer Temperatur von — 210° mit Heliumthermometern überein, aber unterhalb dieser Temperatur ist der Wasserstoff seinem Siedepunkte bereits so nahe, dass man von ihm nicht mehr erwarten kann, dass er den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac noch folgt. Für so niedere Temperaturen muss man sich daher eines Heliumthermometers bedienen. Das Helium verflüssigt sich nach Olszewski noch nicht bei einer Temperatur von — 264°, also ist dieser Körper neun Grad oberhalb des absoluten Nullpunktes noch gasförmig. Das Helium ist das einzige bekannte Gas, welches bei keiner bis jetzt erreichten Temperatur verflüssigt werden kann.

Eigenschaften des Heliums.

Helium entspricht dem physikalischen Begriffe eines idealen Gases in so hohem Maasse, wie kein anderes Gas.

Zeigt das Helium somit keine wahrnehmbaren Anziehungskräfte zwischen seinen Molecülen, so entspricht es andererseits auch darin den an ein ideales Gas zu stellenden Anforderungen, als bei seiner Erwärmung alle zugeführte Energie in Form geradliniger Bewegung, also als Gasdruck auftritt, nichts von innermolecularer Energie zu bemerken ist. Daher leitet es auch den Schall in normaler Weise, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bezüglich der Schallgeschwindigkeit in Folge ihrer Zweiatomigkeit grosse Unregelmässigkeiten aufweisen. Damit hängt dann ferner zusammen, dass das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen (bei constantem Druck und constantem Volumen) bei dem Helium, überhaupt den Edelgasen wie bei den Metallen ein normales ist und den berechneten Werth $^5/_3$ oder 1,67 annimmt, während die drei bisher behandelten Hauptgase auch in dieser Hinsicht sich anomal verhalten (vergl. S. 44).

Helium leitet den Schall normal.

Dieses normale Verhalten des Heliums hängt damit zusammen, dass es wie die ebenfalls die Elektricität gut leitenden Metalle aus einatomigen Molecülen besteht, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff polymerisirte Grundstoffe sind, bei denen die beiden Atome im Molecül Bewegungen gegen einander auszuführen vermögen, ein Umstand, welcher bei diesen Hauptgasen einen Theil der zugeführten Bewegungsenergie scheinbar verschwinden lässt.

Helium ist einatomig.

Ganz besonders charakteristisch für das Helium ist sein Spectrum (vergl. den Abschnitt über die Spectra der permanenten Gase, S. 229 und die beigeheftete Tafel I). Alle Linien des Heliums sind ausnehmend klar und scharf, von Banden oder verwaschenen Streifen ist

Heliumspectrum.

Erkennung des Heliums.

das Spectrum völlig frei. Die geringsten Spuren von Helium erkennt man noch an dem Auftreten der gelben Linie, welche sich in nächster Nähe der Natriumlinie befindet, aber etwas mehr nach dem stärker brechbaren (violetten) Ende des Spectrums zu liegt. Bei einem Spectralapparat, der in der gewöhnlichen Weise Blau und Violett auf der rechten, Roth auf der linken Seite zeigt, hat man also die Heliumlinie rechts von der Natriumlinie zu suchen. Wenn die Streuung des Apparates eben ausreicht, um die Natriumlinie bei feiner Spaltstellung als Doppellinie erkennen zu lassen, so liegt die Heliumlinie bereits so weit von der Natriumlinie ab, dass eine Verwechselung ausgeschlossen ist. Man beachte jedoch, dass es bei der ausserordentlichen Intensität des Heliumspectrums eines starken Natriumlichtes bedarf, damit die Natriumlinie neben der hellen Heliumlinie überhaupt sichtbar wird.

Chemisches Verhalten.

Im chemischen Verhalten scheint sich das Helium dem Stickstoff anzuschliessen, welchen es in einer Anzahl von Mineralien begleitet oder ersetzt. Gleich diesem ist es in freiem Zustande sehr wenig geneigt, chemische Verbindungen einzugehen. Gleichwohl ist das Helium zweifellos zur Bildung chemischer Verbindungen befähigt, wenn wir diese auch bisher noch nicht darzustellen vermögen. Die Entstehung der genannten heliumhaltigen Mineralien hat wahrscheinlich bei sehr hoher Temperatur stattgefunden, bei welcher ja auch der Stickstoff viel reactionsfähiger ist als bei niederer Temperatur. Die einzige, bis jetzt bekannte, wohl charakterisirte, schön krystallisirte Heliumverbindung ist der Cleveït; dieses Mineral ist aber von so complicirter Zusammensetzung, dass wir über die Valenz des Heliums danach noch nichts aussagen können.

Geschichtliches.

Die gelbe Linie des Heliumspectrums wurde im Jahre 1868 von Lockyer in der Sonnenchromosphäre und den Sonnenprotuberanzen aufgefunden; er erkannte in Gemeinschaft mit Frankland, dass hier ein unbekanntes, dem Wasserstoff in seinem specifischen Gewichte nahestehendes Element vorliegen müsse und nannte dieses Element Helium (vom griechischen ἥλιος, *helios*, die Sonne). Palmieri fand bei der spectroskopischen Untersuchung eines irdischen Stoffes, nämlich eines lavaähnlichen Auswurfes des Vesuvkraters im Jahre 1882, dieselbe Linie. Der schwedische Chemiker Cleve fand 1895, dass der von Nordenskjöld aufgefundene Cleveït nicht, wie man bis dahin annahm, Stickstoff oder gar Argon, sondern ein eigenthümliches, durch Leichtigkeit ausgezeichnetes Edelgas enthält, welches bei der spectroskopischen Untersuchung neben den anderen hellen Linien die charakteristische, von der Sonne her bekannte gelbe Linie lieferte.

Argon, Ar.

Atomgewicht Ar = 39,7. Moleculargewicht Ar = 39,7. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 19,85. Dichte (Luft = 1): 1,38. Siedepunkt — 18[illegible] Schmelzpunkt — 189,5°.

Vorkommen.

Das Argon bildet einen nicht unwesentlichen Bestandtheil der atmosphärischen Luft, von deren Gewicht es gegen 0,9 Procent aus-

macht; auch in einer Anzahl von Quellen kommt es vor, z. B. über 1 Procent in den Geyserquellen von Reykjavik (Island), ferner in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, in der alten Schwefelquelle von Harrogate (Yorkshire, England) und in zahlreichen Pyrenäenquellen.

Darstellung.

Zur Darstellung des Argons geht man von gewöhnlicher atmosphärischer Luft aus, befreit diese durch Alkalien von Kohlensäure, durch die bekannten Trockenmittel von Wasserdampf und durch glühendes Magnesium von Sauerstoff und Stickstoff [1]). Was übrig bleibt, nennt man Argon (vom griechischen ἄργος, *argos*, träge, d. h. zu chemischer Umsetzung nicht fähig). Um sämmtlichen Stickstoff der Luft zu entfernen, muss der zunächst gewonnene Luftrückstand (Rohargon) wiederholt über Magnesiummetall geleitet werden. Dies wird am bequemsten erreicht, indem man das Rohargon in einem geschlossenen Kreisstrome über glühendes Magnesium circuliren lässt, bis eine eingeschaltete Funkenstrecke bei spectroskopischer Untersuchung keine Spur des Stickstoffspectrums mehr erkennen lässt. Das Magnesium bringt man in ein nahtloses Eisenrohr von 110 cm Länge und 38 mm lichter Weite, welches in einen kräftig heizenden (Glaser'schen) Verbrennungsofen eingelegt werden kann. Die herausstehenden Enden des Rohres, welche kalt gehalten werden müssen, beschickt man nicht mit Magnesiumfeile, sondern füllt die hier verbleibenden leeren Räume mit ordinären Granaten aus. Sowohl das Magnesiummetall als auch die Granaten müssen vor der Verwendung durch Erhitzen sorgfältig von Fett und Feuchtigkeit befreit werden; bei dem Magnesium, welches in Form eines ziemlich feinen Pulvers (gefeilt und gesiebt) angewendet wird, muss das Ausglühen im Wasserstoffstrome geschehen. Das Eisenrohr wird dann an beiden Enden durch Verschlussstücke aus Rothguss (Figur 92) verschlossen, welche innen mit passenden Schraubenwindungen versehen und zur bequemen Dichtung mit Weichblei ausgegossen sind. Diese Verschlussstücke tragen, wie aus Figur 92 ersichtlich ist, einen seitlichen Ansatz aus ganz dünnem Messingrohr und sind am oberen Ende mit einer Stopfbüchse versehen, in welche die runden Enden eines in der Mitte kantigen, gegen 130 cm langen Rührers hineinpassen. Dieser eiserne Rührer ist in Figur 93 (a. f. S.) dargestellt;

Fig. 92.

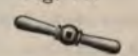


Verschlussstück aus Rothguss (zur Argondarstellung).

[1]) Von anderen Autoren ist vorgeschrieben worden, den Luftsauerstoff vor dem Ueberleiten der Luft über das Magnesiummetall zu entfernen; es führt dies aber zu einer ganz unnöthigen Complication des Apparates, und, namentlich wenn man brennenden Phosphor oder Chromchlorürlösung als Absorptionsmittel verwendet, auch zur Gefahr einer Verunreinigung, z. B. mit sehr lästigen Arsenverbindungen. Da der Luftsauerstoff zur Bindung nur den vierten Theil von der für den Luftstickstoff erforderlichen Magnesiummenge beansprucht, so ist der Mehrbedarf an Magnesiummetall ganz unerheblich, wenn man die Luft direct von dem Metall absorbiren lässt.

die an den Enden sitzenden Handhaben von Messing werden nur lose aufgesetzt, wenn man, in Folge einer Verstopfung des mit Magnesium gefüllten Rohres, von dem Rührer Gebrauch zu machen genöthigt ist. Die Figur 94 zeigt eine solche Handhabe von Messing mit ihrer auf das Ende des Rührers passenden vierkantigen Durchlochung.

Fig. 94.



Handhabe von Messing (zur Argondarstellung).

Die Bewegung des kreisenden Gasstromes geschieht durch eine kleine Quecksilberpumpe mit vier Glashähnen, deren sanduhrartige Einrichtung durch Figur 95 erläutert wird. Sind, wie in unserer Figur, die Hähne a und a' geöffnet, die Hähne b und b' dagegen geschlossen, so fliesst das Quecksilber aus dem Bassin B in das Bassin B', dort eine seinem Volumen gleiche Gasmenge verdrängend, welche in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung nach der Ausströmungs-

Fig. 95.



Quecksilberpumpe zur Bewegung des kreisenden Gasstromes (Argondarstellung). a, b, a', b' Glashähne. B leeres, B' volles Quecksilberbassin.

Fig. 96.

Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden (zur Argondarstellung).

Fig. 93.

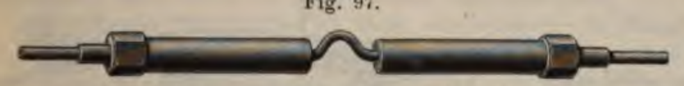
Eiserner Rührer (zur Argondarstellung).

öffnung Oa fortgetrieben und durch eine in Oe einströmende neue Gasmenge ersetzt wird. Schliesst man nun die Hähne a und a', stellt den Apparat auf den Kopf und öffnet die Hähne b und b', so entleert sich das Bassin B', es füllt sich B mit Quecksilber und eine entsprechende Gasmenge wird wiederum durch dieselbe Ausströmungsöffnung Oa herausgedrückt, eine entsprechende Gasmenge durch Oe angesogen. Wie man sieht, bleibt der Sinn der erzeugten Gasbewegung stets der gleiche, wie oft man auch die Gasuhr durch Umdrehung in Thätigkeit setzen möge und es gelingt so mittelst dieses kleinen Apparates von etwa 17 cm Höhe, eine relativ grosse Gasmenge beliebig oft im Kreisstrome durch das Absorptionsrohr mit Magnesium hindurchzutreiben.

Die in Figur 96 abgebildete Funkenstrecke gestattet, während des Verlaufes der Operation jederzeit die Qualität des in den Apparaten kreisenden Gasstromes zu controliren und das Fortschreiten der Reinheit des gewonnenen Argons zu beobachten. Man lässt zu diesem Zwecke zwischen den einander sehr nahestehenden Aluminiumdrähten des kleinen Apparates einen starkgespannten[1]) Inductionsstrom (dem Funkenröhrchen parallel wird als Condensator eine Batterie von etwa sechs Leydener Flaschen eingeschaltet) übergehen, wobei schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen ist, wenn die Apparate sich mit Argon füllen; der Funke wird weissleuchtend und gewinnt einen stärkeren Glanz. Im Spectroskop zeigen sich dann die Argonlinien, während die Stickstoffbanden allmählich verschwinden.

Einen Hülfsapparat, welcher die Gewinnung reinen Argons wesentlich erleichtert, zeigt die Figur 97. Zwei Stücke nahtlosen Eisenrohres von je 185 mm Länge und 15 mm lichter Weite sind durch einen Bügel von dünnem, aber starkwandigem Kupferrohr mit einander

Fig. 97.



Doppelrohr für Lithium und Bleichromat (zur Argondarstellung).

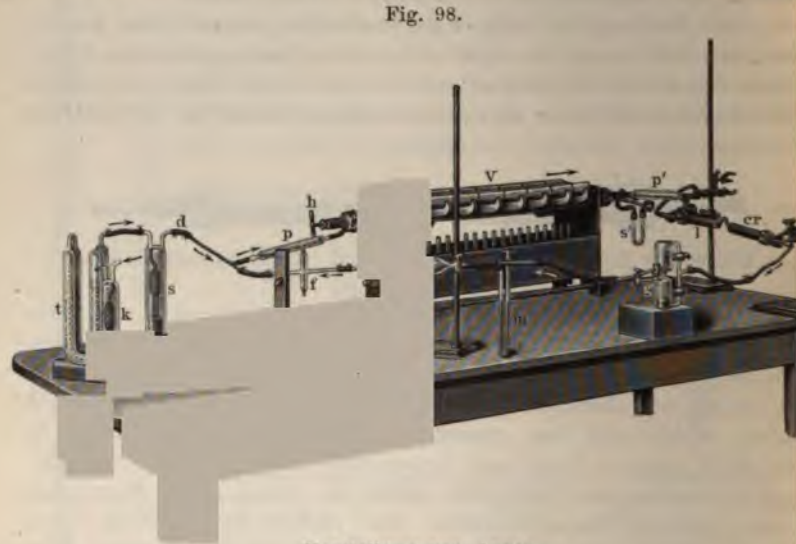
verbunden und in den offenen Enden mit Verschraubungen aus Rothguss versehen. Das eine dieser Eisenrohre wird mit etwas metallischem Lithium, einem vorzüglichen Absorptionsmittel für Stickgas (vergl. S. 160), das andere mit Bleichromat beschickt. Das Bleichromat wird sofort erhitzt, sobald man den ganzen Apparat zur Argondarstellung in Thätigkeit setzt; es dient dazu, Spuren von Wasserstoff oder von Ammoniak, welche sich beim Ueberleiten von Gasen über Magnesium beziehungsweise Magnesiumnitrid stets bilden, zu zerstören. Das Lithium erhitzt man erst dann, wenn das Spectroskop anzeigt, dass bereits fast reines Argongas vorhanden ist; die letzten Spuren von Stickstoff werden dann durch das Lithium ausserordentlich schnell fortgenommen.

Der gesammte Apparat ist in Figur 98 (a. f. S.) dargestellt. Die zur Verarbeitung gelangende Luft tritt bei *k* durch eine Waschflasche mit Kalilauge in den Apparat ein, passirt die mit Natronkalk gefüllten Trockenröhren *t*, die mit destillirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *s* und tritt dann in den Kreisstrom ein. Sobald das in dem Verbrennungsofen *V* liegende Eisenrohr mit Magnesium glühend geworden ist, findet ein lebhaftes Ansaugen von Luft statt, welche in dem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohre *p* von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreit wird, ehe sie in das Eisenrohr eintritt. Hat

[1]) Ein Inductor der auf S. 228 angegebenen Art wird für diesen Zweck passend mit vier Accumulatoren gespeist.

sich in dem Eisenrohr eine gewisse Menge von Argon angesammelt, so lässt das Zuströmen von Luft nach. Man setzt dann die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Gasuhr *g* in Thätigkeit, welche den Gasstrom in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne in kreisförmige Bewegung setzt. Dadurch wird das Argon aus dem grossen Eisenrohre herausgesaugt, es passirt die Reinigungsapparate *s'*, *p'*, *l* und *cr*, geht dann durch die Gasuhr und wird dem Ballon *b* zugeführt, welcher zur Aufbewahrung des Argons bestimmt ist. Sobald man in der beschriebenen Weise das Argon aus dem grossen Eisenrohre herausgesaugt hat, nimmt das Magnesium wieder sehr lebhaft Luft auf, was man an dem starken Gasstrome erkennt, welcher die Waschflaschen *k* und *s* durch-

Fig. 98.



Darstellung von Argon.

Waschflasche mit Kalilauge, *t Trockenrohre mit Natronkalk*, *s Waschflasche mit Schwefelsäure*, *p und p' Phosphorpentoxydrohre*, *s' Rohr m Bimsstein und Schwefelsäure*, *l Eisenrohr mit Lithium*, *cr Eisenrohr m Bleichromat*, *g Gasuhr zur Bewegung des Kreisstromes*, *m Manomete f Funkenstrecke.*

streicht. Will das Quecksilber in der Gasuhr *g* nicht mehr regelmässi ablaufen, so liegt eine Verstopfung des Rohres mit Magnesium vor, d deswegen sehr leicht eintritt, weil das Magnesiumnitrid einen grössere Raum einnimmt als das metallische Magnesium. Man hat dann nı nöthig, den das grosse Eisenrohr der Länge nach durchsetzende Rührer (Figur 93) ein wenig zu drehen, was mit Hülfe der Han haben *h* sehr leicht geschehen kann. Zum Schluss, wenn die Luf aufnahme nachlässt, verbindet man die Waschflasche *k* mit einem Gas meter und drückt auf diese Weise so lange Luft in den Apparat hinei

bis das Manometer m dauernd einen kleinen Ueberdruck anzeigt und schliesst dann das Argon bei kl durch eine Klemmschraube von der Aussenluft ab. Will nun das Magnesium keinen Stickstoff mehr absorbiren und zeigt auch das bei der Funkenstrecke f beobachtete Spectrum das nahezu vollständige Verschwinden des Stickstoffs an, so erhitzt man zum Schluss das mit metallischem Lithium gefüllte Rohr l, wodurch die letzten Spuren von Stickstoff rasch aufgenommen werden. Man verschliesst nun die beiden Hähne des Ballons b und bringt die hier gesammelte Argonmenge in Sicherheit. Das in den übrigen Theilen des Kreisstromes enthaltene Argon drückt man mit Hülfe von Kohlensäure heraus und fängt es über Kalilauge auf. Die so erhaltene Portion des Gases ist weniger rein, leistet aber vorzügliche Dienste bei einer Wiederholung der Darstellungsoperation. Lässt man nämlich einen solchen Argonvorrath zum Anfange der Operation anstatt Luft durch k eintreten, so wird die Dauer des Versuches natürlich ganz erheblich abgekürzt und man kann mit der gleichen Menge von Magnesiumpulver einen grösseren Ballon b mit Argon anfüllen.

An Stelle des Magnesiums ist auch ein Gemisch von Magnesium und Aetzkalk zur Absorption des Stickstoffs aus der Luft empfohlen worden; ein solches Gemisch soll, in Folge intermediärer Bildung von metallischem Calcium, den Luftstickstoff noch schneller aufnehmen als das reine Magnesium. Indessen nimmt ein solches Gemisch natürlich einen erheblich grösseren Raum ein als das reine Magnesiumpulver und ist nach dieser Hinsicht somit von geringerer Leistungsfähigkeit.

Eine ganz andere Methode, um Argon aus Luft zu gewinnen, beruht auf dem Verfahren von Cavendish (vergl. bei Stickstoff). Man mischt die Luft mit überschüssigem Sauerstoffgas und bewirkt durch elektrische Entladung die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoff zu Salpetersäure unter Mitwirkung von Wasserdampf. Diese Umsetzung wird ausserordentlich erleichtert durch die Anwesenheit von Ammoniakgas, welches sich mit der entstehenden Salpetersäure sofort zu festem Ammoniumnitrat vereinigt. Statt durch elektrische Entladung kann man eine solche Verbrennung des Luftstickstoffs auch durch Knallgasexplosion einleiten und die Absorption der Salpetersäure statt durch Ammoniak durch Alkalilauge bewirken.

Eigenschaften.

Das Argon ist ein bei gewöhnlicher Temperatur permanentes, den Gasgesetzen mit grosser Genauigkeit gehorchendes einatomiges Gas, welchem im Mittel aus den Versuchen von Rayleigh und Ramsay, von Dorn und Erdmann und von Dittenberger das specifische Gewicht 19,85 (Wasserstoff = 1) und daher das Atomgewicht und Moleculargewicht 39,7 zukommt. Die specifische Wärme bei constantem Druck beträgt 0,123 (Dittenberger), das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen, berechnet aus der in geräumigen Röhren bestimmten Schallgeschwindigkeit, hat nach Dorn den Werth 1,67 (Rayleigh fand 1,64 bis 1,65). Das Lichtbrechungsvermögen ist etwas kleiner, die Vis-

cosität erheblich grösser als diejenige der Luft. Der Brechungsindex beträgt nach Rayleigh 0,96 und die Viscosität 1,21. Das Argon verdichtet sich erst bei sehr niederer Temperatur und siedet bei — 185°. Wenige Grade unterhalb seines Siedepunktes erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse, welche bei — 189,5° schmilzt. Die kritische Temperatur liegt bei — 121°, dabei beträgt der kritische Druck nach Olszewsky 50,6 Atmosphären.

Das Argon leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase und giebt bei der elektrischen Entladung je nach dem im Plückerrohr vorhandenen Drucke und auch je nach der Natur des angewandten Stromes Spectra, welche alle sehr linienreich sind, aber unter einander wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Bei sehr starker Verdünnung und Spannung (unter 1 mm Druck) treten die blauen Linien, bei einem Drucke von etwa 3 mm und geringerer Spannung die rothen Linien stärker hervor; bei sehr starken Stromintensitäten und Concentrationen von 20 mm an ändert sich die Helligkeit der Linien (Weisses Spectrum von Eder und Valenta). Bei noch grösserer Concentration (100 bis 200 mm Druck) erhält man wieder ein wesentlich anderes Bild, welches helle grüne Linien enthält (Dorn'sches Argonspectrum). Das rothe, das blaue und das Dorn'sche Argonspectrum sind auf Tafel I, nach der Natur gezeichnet, wiedergegeben (siehe bei Helium, S. 229). Alle drei Spectra haben nur zwei verhältnismässig schwache Linien im Roth ($\lambda = 707$ und $\lambda = 696$) mit einander gemeinsam. Die schwächere dieser beiden Linien ($\lambda = 707$) findet sich merkwürdigerweise auch als ganz schwache Linie im Heliumspectrum. Der Grund dieser auffallenden Erscheinung ist unbekannt.

Löslichkeit.

Argon ist in Wasser löslich, und zwar bei Zimmertemperatur etwa 40 ccm im Liter. In Folge dessen findet man natürlich auch etwas Argon im Meerwasser, Flusswasser, Seewasser und Regenwasser. Die argonhaltigen Quellen, von denen oben (S. 233) die Rede war, enthalten das Edelgas theils gelöst, theils in Gasform.

Chemisches Verhalten.

Verbindungen des Argons sind nicht bekannt; die hierüber hier und da gemachten Mittheilungen beruhen auf Irrthümern. Ueber das chemische Verhalten des Argons lässt sich daher vor der Hand nichts weiter aussagen, als dass es ein ausserordentlich inertes Gas ist, welches mit keinem bekannten chemischen Stoffe reagirt. Da dieses Gas nur ein Atom im Molecül enthält, so muss es ein Grundstoff sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die als Argon bezeichneten Luftrückstände noch Beimengungen anderer inerter Gase enthalten und dass die Eigenschaften des reinen Argons noch etwas andere sind als die des bis jetzt untersuchten Luftrückstandes. Jedenfalls enthält alles Argon Spuren von Helium, wie sich bei der spectroskopischen Untersuchung mit Sicherheit ergiebt und wir besitzen bis jetzt kein gutes Mittel, um Spuren solcher Fremdgase aus dem Argon zu entfernen: die Atmolyse (Diffusion durch poröses Material) reicht dazu nicht aus.

Geschichtliches.

Cavendish beobachtete im Jahre 1785, dass ein Rückstand von etwa 0,8 Procent hinterbleibt, wenn man aus der Luft den Sauerstoff und den Stickstoff entfernt. **Rayleigh** fand 1894, dass atmosphärischer (argonhaltiger) Stickstoff um $^1/_2$ Procent schwerer ist als reiner Stickstoff (vergl. S. 158). **Rayleigh** und **Ramsay** stellten daher grössere Mengen des von **Cavendish** erwähnten Rückstandes her und wiesen nach, dass wir es hier mit einem eigenthümlichen Grundstoffe zu thun haben.

Die atmosphärische Luft.

Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 14,44. Siedepunkt: inconstant; beginnt bei — 193° zu sieden. Absolutes Gewicht: 100 ccm unter Normalbedingungen wiegen 0,1294 g. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100,00 ccm trockene Luft enthalten im Durchschnitt 78,40 ccm Stickstoff, 20,94 ccm Sauerstoff, 0,63 ccm Argon und 0,03 ccm Kohlendioxyd. Procentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 100 g trockene Luft enthalten 75,95 g Stickstoff, 23,10 g Sauerstoff, 0,90 g Argon und 0,05 g Kohlendioxyd.

Unter Atmosphäre (vom griechischen ἄτμος, *atmos*, der Dunst und σφαῖρα, *sphaira*, die Kugel) oder atmosphärischer Luft verstehen wir die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche in innigster Beziehung zum Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen steht. Die **wesentlichsten**, für die vegetativen Processe unumgänglich nothwendigen Bestandtheile der Luft sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd, sowie die in sehr kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommenden Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff (Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat). Die Luft ist ein Gemenge aller dieser wichtigen Substanzen, zu denen sich noch die beiden Edelgase, das Argon und das Helium, gesellen, die bis jetzt mehr ein theoretisches Interesse besitzen, da von einer Bedeutung dieser beiden Stoffe für die Thier- oder Pflanzenwelt bislang noch nichts bekannt geworden ist. Unter allen diesen Substanzen überwiegen der Menge nach die beiden Hauptgase Stickstoff und Sauerstoff ausserordentlich.

In 100 Litern trockener atmosphärischer Luft sind überall nahezu $78^1/_2$ Liter Stickstoff, 21 Liter Sauerstoff und reichlich $^1/_2$ Liter Argon enthalten. Nach dem Gewicht stellen sich die Zahlen wesentlich anders: 100 kg Luft enthalten kaum 76 kg Stickstoff, aber über 23 kg Sauerstoff und fast ein ganzes Kilogramm Argon (die genauen Zahlen siehe oben); auch die Kohlensäure, die noch etwas schwerer ist als das Argon, kommt natürlich bei den Gewichtszahlen mehr zur Geltung: 100 kg Luft enthalten davon etwa 50 g. In einer Luftmenge, welche 1 g Sauerstoff enthält, sind 3,29 g Stickgas enthalten; die Luftmenge, welche 1 g Argon enthält, hat 84,4 g Stickstoff, und diejenige, welche 1 g Kohlensäure enthält, hat 1520 g Stickstoff.

Auf diesen Gehalt der Luft an Sauerstoff, Stickstoff und Argon bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne bemerkbaren Einfluss; es besitzt die Luft somit eine Unveränderlichkeit der

Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Thieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins grosse Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüsste man nicht, dass der Sauerstoff vermittelst der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt (S. 94).

Wassergehalt, Kohlensäuregehalt, Ozongehalt, Heliumgehalt der Luft.

Viel weniger constant ist der Gehalt der Luft an Wasserdampf, welcher im Durchschnitt dem Volumen nach 0,84 Procent beträgt. Da die Dichte des Wasserdampfes nur 0,62 beträgt, so ist feuchte Luft leichter als trockene. Auch der Kohlensäuregehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen; er scheint in einer gewissen Höhe etwas grösser zu sein (0,033 Procent) als zu ebener Erde (0,029 Procent), weil hier die Vegetation durch ihren ständigen grossen Kohlensäurebedarf den Gehalt herabmindert, während Vulcane und Schlote die oberen Luftschichten mit Kohlendioxyd anreichern. Auch der an sich sehr minimale Gehalt der Luft an Ozon steigt nach Thierry in grösseren Höhen bis zum vierfachen des Normalen, d. h. bis auf gegen 0,1 mg pro Cubikmeter. Helium ist in der Luft stets nur in Spuren vorhanden.

Von einigen Forschern des Alterthums, deren Ansichten, obwohl durch keine richtigen Beobachtungen und Versuche gestützt, Jahrtausende lang die herrschenden wurden, ist die Luft als ein einfacher Körper, also als ein Grundstoff oder Element, angesehen worden. Nach dem bisher Erörterten scheint es nicht mehr nöthig, diese irrige Ansicht an dieser Stelle zu widerlegen; indessen ist es wohl auch heutzutage nicht überflüssig, sich im Zusammenhange die Gründe zu vergegenwärtigen, welche uns zwingen, die Luft nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff aufzufassen.

Diese Gründe sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modificirt, während durch Verbindung solcher Grundstoffe neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, dass bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt gleichwohl alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dass sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältnis der Bestandtheile der atmosphärischen Luft wäre aber

80 Procent Stickstoff und 20 Procent Sauerstoff.

Diese Zahlen entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als dass man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode

zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden angeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Wasser, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und analysirt sie, so findet man, dass sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müsste, wenn die Luft eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumtheile einer solchen, vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumtheile Sauerstoff und 65,1 Raumtheile Stickstoff.

Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Die Luft ist ein schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, namentlich im trockenen Zustande; ein Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 1,294 g. Sie lässt sich bei niedriger Temperatur verflüssigen, wobei Kohlendioxyd und vielleicht auch Argon sich im festen Zustande abscheiden; nach dem Filtriren der trüben Flüssigkeit hinterbleibt eine klare Mischung flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs, welche bereits bei -193^0, also nur 1^0 oberhalb des Siedepunktes von Stickstoff, zu kochen beginnt. Je mehr Stickstoff die flüssige Luft verliert, desto bläulicher wird ihre Farbe und desto höher gleichzeitig ihr Siedepunkt. Der schliesslich hinterbleibende Sauerstoff mit einem Gehalte von 7,6 Procent Stickstoff siedet nach Holborn und Wien bei $-183,2^0$, also anscheinend noch etwas höher als reiner Sauerstoff.

Flüssige Luft.

Flüssige Luft lässt sich nur in offenen Gefässen aufbewahren. Man benutzt dazu nach Dewar einen doppelwandigen Glaskolben, dessen Mantelraum evacuirt ist (Verminderung der Wärmeleitung) und in welchem ein Tropfen Quecksilber zur Verdampfung gelangt; die Aussenseite des inneren Kolbens umgiebt sich mit einem Quecksilberspiegel und dieser schützt gegen die Wärmestrahlung. Auf diese Weise gelingt es, die kritische Temperatur der Luft stundenlang einzuhalten, was für die Aufbewahrung der flüssigen Gase bei gewöhnlichem Luftdrucke unbedingt nöthig ist.

Aufbewahrung flüssiger Luft.

Wegen der Tendenz der Luft, in den flüssigen Zustand überzugehen, zeigen Luftthermometer bei solchen Temperaturen, die nicht weit vom Siedepunkte der Luft abliegen, nicht mehr ganz richtig. Gegen ein Wasserstoff- oder Heliumthermometer (S. 231) zeigt das Luftthermometer bei -185^0 um einen halben Grad, bei -190^0 schon um $0,7^0$ zu niedrig.

Luftthermometer weichen etwas vom Wasserstoffthermometer ab.

Der jährliche mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche (Atlantischer Ocean unter dem 45. Grade nördl. Br.) ausübt, ist gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Der Luftdruck und die Dichtigkeit der Luft nehmen mit der Erhebung über die Meeresfläche ab. Zu Potosi, in einer Höhe von 4296 m, beträgt der Luftdruck nur noch das 0,62fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres stattfindet. Aus Berechnungen ergiebt sich, dass die atmosphärische Luft eine Grenze hat, und ihre Gesammthöhe ungefähr 80 km beträgt.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Die Dichtigkeit der Luft nimmt mit der Erhe-

Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen

Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass
zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse
fläche, sowie durch die Respiration so vieler Milli
Menschen in jedem Augenblicke unseres Dasei
Sauerstoff entzogen werden, unverständlich blei
nicht, dass der Sauerstoff vermittelst der Pfla
zurückkehrt (S. 94).

Wassergehalt, Kohlensäuregehalt, Ozongehalt, Heliumgehalt der Luft.

Viel weniger constant ist der Gehalt
welcher im Durchschnitt dem Volumen nacl
die Dichte des Wasserdampfes nur 0,62 be
leichter als trockene. Auch der Kol
Schwankungen unterworfen; er scheint i
grösser zu sein (0,033 Procent) als zu
weil hier die Vegetation durch ihren
bedarf den Gehalt herabmindert, wä
oberen Luftschichten mit Kohlendioxy
sehr minimale Gehalt der Luft an
grösseren Höhen bis zum vierfachen
0,1 mg pro Cubikmeter. Helium i
vorhanden.

Von einigen Forschern des A
durch keine richtigen Beobacht
tausende lang die herrschenden
Körper, also als ein Grundstoff
dem bisher Erörterten scheint
sicht an dieser Stelle zu wider
zutage nicht überflüssig, sich
gegenwärtigen, welche uns
Verbindung, sondern als
aufzufassen.

Diese Gründe sind fo

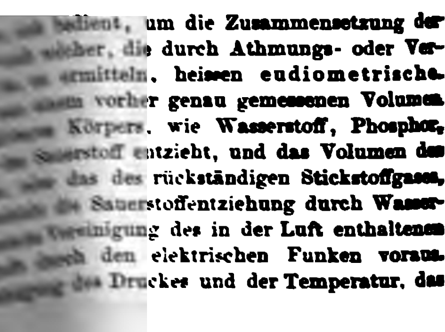
1. In der atmosphär
des Sauerstoffs wie des Sti
wart modificirt, während
mit neuen Eigenschaften

2. Die Erfahrung
Gase stets Wärme fr
dem Verhältnisse mi
man keinerlei Wärme
Eigenschaften der

3. Es ist
fachen Raumve
sammensetzung
Bestandtheile

Diese Zahle
die Differe

Menschen in
diese Sauerstoff-
ungenathmung, sondern auch
seren Wohnungen wird nur
wechsel nicht allein durch das
mittelt, sondern in viel höherem
wände. Je leichter die Diffusion
vollständiger wird der Luftwechsel
wegen ihrer porösen Beschaffenheit
Beziehung vorzuziehen. Häuser
eine Diffusion schwierig oder nicht
Luftwechsels nicht wohnlich. Die
beruht zum Theil darauf, dass die
wie des Mörtels in Form kleiner
letztere dadurch für die Diffusion der
Verwendung luftdichter Materialien,
ist aus dem erörterten Grunde
denn den Gummistoffen fehlt die
Textilstoffen in sehr vollkommener



um die Zusammensetzung der
die durch Athmungs- oder Ver-
heissen eudiometrische.
genau gemessenen Volumen
Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor,
entzieht, und das Volumen des
rückständigen Stickstoffgases,
Sauerstoffentziehung durch Wasser-
des in der Luft enthaltenen
elektrischen Funken voraus.
des Druckes und der Temperatur, das

in einer Messröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte, zu analysirende Luftvolumen genau, lässt etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, misst das Volumen des Gasgemenges und veranlasst die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen lässt. Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Theil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, misst man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist $^1/_3$ des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit der Sauerstoff bestimmt.

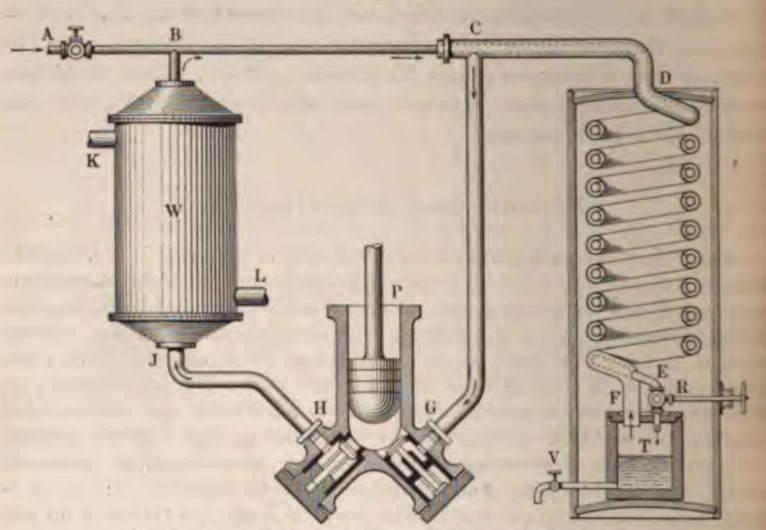
Die Menge des Wassers und der Kohlensäure in der Luft wird gewöhnlich bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Bestimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Technik und Experimente.

Zur Verflüssigung der Luft dient der in Figur 99 (a. f. S.) abgebildete Apparat von Linde. Dieser Apparat besteht im Wesentlichen aus einem metallenen Doppelrohre von einigen Hundert Metern Länge, welches der Raumersparnis halber spiralförmig aufgewunden wird und auf unserer Figur im Durchschnitt sichtbar ist. Das innere Rohr hat etwa 3 cm, das äussere Rohr 6 cm Durchmesser im Lichten. Dieses Doppelspiralrohr, in welchem bei der Inbetriebsetzung des Apparates allmählich eine sehr niedrige Temperatur entsteht, die schliesslich zur Verflüssigung aller Luftbestandtheile führt, muss gegen Erwärmung von aussen her sehr sorgfältig geschützt werden, was zweckmässig durch Einbetten in Siedeabfälle oder in entfettete Wolle bewirkt wird. Durch das Ventil A lässt man Pressluft in den Apparat eintreten und erzeugt durch die Pumpe P und genaue Einstellung des Drosselventils R solche Verhältnisse, dass der Druck in dem inneren Eisenrohre etwa 65 Atmosphären, in dem äusseren Spiralrohre dagegen nur etwa 22 Atmosphären beträgt. Unter diesen Verhältnissen kann die Pumpe P, welche Luft von 22 Atmosphären Druck bei G ansaugt (stündlich ungefähr 20 cbm), natürlich bedeutend mehr Arbeit leisten, als wenn gewöhnliche Luft von nur einer Atmosphäre Druck in die Pumpe einströmen würde; sie befördert 22 mal so viel Luft. Diese Luft tritt bei H unter einem Drucke von etwa 70 Atmosphären natürlich in stark erhitztem Zustande aus und geht bei I durch einen Kühler, der bei L mit kaltem Wasser gespeist wird, welches bei K wieder ausfliesst. So wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, geht die Luft unter der genannten starken Pressung über B in dem 3 cm weiten Eisenrohre weiter, welches bei C in das umschliessende Spiralrohr von 6 cm Weite eintritt und dasselbe nach einigen Hundert Metern Spiralwindung bei E wieder verlässt. Hier befindet sich einer der wichtigsten Theile des ganzen Apparates, nämlich das Reducirventil R, welches so eingestellt wird, dass der Druck hinter R nur noch 22 Atmosphären beträgt. Beim Ausströmen aus diesem Drosselventile tritt

nun eine Abkühlung ein, da die hier ausströmende Luft die in dem weiten Spiralrohre enthaltene, immer noch auf 22 Atmosphären zusammengedrückte Luft vor sich hertreibt und dadurch Arbeit leistet. Die abgekühlte Luft tritt aus dem Bassin *T* bei *F* in das Schlangenrohr von 6 cm Durchmesser ein, um über *D*, *C* und *G* zur Pumpe *P* zurückzukehren. Auf dem ganzen, mehrere Hundert Meter langen Wege von *F* bis *D* kann diese abgekühlte Luft, da die Spirale von aussen mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist, nur auf Kosten der das engere Spiralrohr durchfliessenden Luft höherer Spannung Wärme aufnehmen. Dieser Wärmeaustausch ist aber ein sehr vollständiger, da beide Luftströme nach dem vorzüglichen Princip des Gegenstromes an einander vorbeigeführt werden. Der Erfolg ist der, dass die Luft hoher Pressung bei *E* mit immer niederer Temperatur aus dem

Fig. 99.



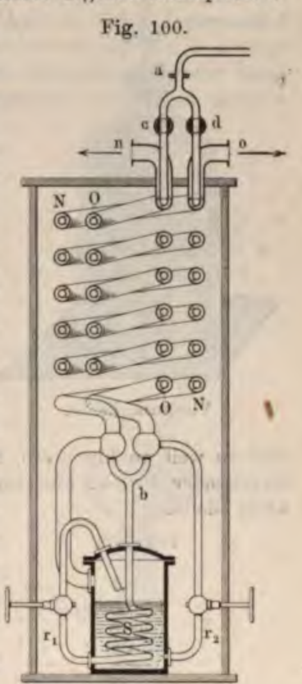
Apparat von Linde zur Darstellung flüssiger Luft.
E innere Schlange hohen Druckes, *F* äussere Schlange niederen Druckes, *R* Reductionsventil, *T* Reservoir für flüssige Luft, *P* Pumpe, *W* Wasserkühler.

Doppelrohre austritt, sich bei der Expansion in dem Gefässe *T* immer noch weiter abkühlt und so im Laufe einiger Stunden die Temperatur von — 193° erreicht. Da dies der Siedepunkt der Luft ist, so findet eine weitere Abkühlung nicht statt, sondern von nun an verdichtet sich die Luft in dem Gefässe *T* zur Flüssigkeit, und wenn man die so aus dem Stromkreise verschwindende Luft mit Hülfe des Ventils *A* ständig durch neue Pressluft ersetzt, so erhält man pro Stunde einige Liter flüssiger Luft. Durch Oeffnen des Ventils *V* lässt man die flüssige Luft ausfliessen und fängt sie in Holzeimern auf; sie ist milchig trübe von ausgeschiedener Kohlensäure oder von Argon und muss daher durch ein Faltenfilter filtrirt werden; man sammelt das krystallhelle, bläuliche Filtrat zweckmässig in einem Dewar'schen Gefässe (S. 241).

Da flüssige Luft bei der fractionirten Destillation zunächst ihren Stickstoff verliert, während der durch seine blaue Farbe ausgezeichnete Sauerstoff

flüssig zurückbleibt, so lässt sich das **Linde**'sche Verfahren auch zur **Scheidung des Luftstickstoffs vom Luftsauerstoffe** und zur **Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft** verwenden. Man giebt zu diesem Zwecke dem **Linde**'schen Apparate eine etwas andere Form, welche in Figur 100 schematisch dargestellt ist. Die comprimirte Luft vertheilt sich bei *a* in zwei Gegenstromapparate (*N* und *O*), vereinigt sich wieder bei *b*, strömt durch die im Sammelgefässe liegende Rohrspirale *S* und gelangt endlich durch das Regulirventil *r* zum Ausfluss in das Sammelgefäss, wobei ein Theil (vorwiegend Sauerstoff) sich verflüssigt, während ein anderer Theil (vorwiegend Stickstoff) durch den Gegenstromapparat *N* zurückkehrt und bei *n* die Maschine verlässt. Durch Vermittelung der in der Flüssigkeit liegenden Spirale *S* giebt die comprimirte Luft Wärme an die Flüssigkeit ab und veranlasst dadurch die Verdampfung eines mehr oder weniger grossen Theiles derselben (in erster Linie des noch vorhandenen Stickstoffs). Das Regulirventil r_2 gestattet, den Austritt der Flüssigkeit aus dem Sammelgefässe so zu gestalten, dass das Flüssigkeitsniveau beliebig verändert und dadurch die Grösse der wirksamen Heizfläche der Spirale *S* dem Wärmebedarf angepasst werden kann, wie er zur Erzielung einer bestimmten Reinheit des Sauerstoffs erforderlich ist. Die durch R_2 ausgetretene Flüssigkeit (mehr oder weniger reiner Sauerstoff) gelangt in den Gegenstromapparat und nimmt daselbst von der entströmenden comprimirten Luft die Wärme auf, welche einerseits zur Verdampfung und andererseits zum Ausgleich der Temperatur erforderlich ist.

Fig. 100.



Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft nach **Linde**.

Die Vertheilung der comprimirten Luft bei *a* erfolgt durch Vermittelung der beiden Ventile *c* und *d* so, dass die Austrittstemperaturen der Gase bei *n* und *o* gleich und nur um wenige Grade niedriger sind, als die ursprüngliche Eintrittstemperatur der comprimirten Luft. Auf solche Weise ist nur diejenige Kälteleistung der Maschine erforderlich, welche zur Deckung der unvermeidlichen Verluste erforderlich ist. Mit diesem Apparate gelingt es, pro Pferdestärke und Stunde (pro Pferdestunde) 5 cbm Luft in Sauerstoff und Stickstoff zu scheiden. Für die Herstellung von 1 kg Sauerstoff nach **Linde** braucht man also ungefähr 1 kg Kohle, wenn die nöthige Energie durch eine Dampfmaschine geliefert wird.

Vacuumglocke.

Viele chemische Substanzen verändern sich an der Luft, indem entweder der Sauerstoff oder die Kohlensäure oder der Wasserdampf der Luft chemisch auf sie einwirkt. Solche Substanzen lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert aufbewahren. Man kann sie zu diesem Zwecke in eine **Vacuumglocke** (Figur 101 a. f. S.) bringen. Dieser Apparat besteht aus einer Glocke aus starkem Glase, welche auf eine matte Glasscheibe aufgeschliffen und zum Auspumpen der Luft mit einem Hahnrohre versehen ist. Fürchtet man nur die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oder der Luftkohlensäure, so

genügt es, die Glocke oder ein gläsernes Gefäss mit aufgeschliffenem I mit einer grösseren Menge von concentrirter Schwefelsäure oder von N kalk zu beschicken; eine solche Vorrichtung nennt man Exsiccator, wenn gleichzeitig die Luft aus dem Exsic ausgepumpt wird, Vacuumexsiccato

Fig. 101.



Vacuumglocke.

Zur Erzeugung des luftleeren Raum chemischen Apparaten bedient man sich der in physikalischen Laboratorien übl Kolbenluftpumpen, sondern eines sehr einfacheren Apparates, der freilich das handensein einer (städtischen) Wasserle voraussetzt. Dieser Apparat ist die Wa strahlpumpe. Figur 102 erläutert die struction dieser einfachen Vorrichtung welcher ein unter starkem Druck aus Oeffnung austretender Wasserstrahl Reibung die Luft mit sich reisst und dad das Vacuum erzeugt. Man construirt kleinen Apparate aus Glas oder auch Messing. Die Wasserstrahlpumpe ist nicht im Stande, eine absolute Luftleer erzeugen, aber wenn sie gut functionirt das Wasser unter einem Drucke von meh Atmosphären ausströmt, so gelingt es Luft so weit auszupumpen, dass nur noch ein der Wassertension (S. 72) sprechender Druck, also bei mittlerer Temperatur 12 mm Quecksilber übrig bleibt.

Fig. 102.



Wasserstrahlpumpe aus Glas.

Fig. 103.



Vorrichtung zum Filtriren sehr klein Flüssigkeitsmengen mit der Saugpump *f* Papierfilter, *p* Platinconus, *a* Schlauc ansatz für die Saugpumpe.

Ausser der Verwendung für Vacuumexsiccatoren gebraucht man den durch die Wasserstrahlpumpe so leicht zu erzeugenden luftleeren oder wenigstens luftverdünnten Raum noch sehr häufig bei der **Destillation** (vgl. bei Salpetersäure). Die einzelnen Methoden der Vacuumdestillation sollen aber hier nicht näher beschrieben werden, da sie für die anorganische Chemie nicht von so grundlegender Bedeutung sind, als für die specielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Eine sehr wichtige Anwendung, welche man in jedem chemischen Laboratorium von dem **Luftdruck** macht, ist das **Filtriren mit der Saugpumpe.** Das Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen wird nämlich ganz ausserordentlich erleichtert und beschleunigt, wenn man mittelst der Wasserstrahlpumpe in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefässe einen luftverdünnten Raum erzeugt. Handelt es sich um das Filtriren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, so benutzt man die in Figur 103 abgebildete Vorrichtung. Das seitliche Ansatzrohr *a* wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Um ein Durchreissen des angefeuchteten und sorgfältig in den Trichter eingepassten Papierfilters *f* zu verhüten, ist der siebartig durchlochte Platinconus *p* vor dem Auffügen des Filters in die Spitze des Trichters eingesetzt.

Fig. 104.



Nutschenfilter aus Porcellan.

Fig. 105.



Nutschenfilter mit Gummiring auf eine Saugflasche aufgedichtet.

Zum Absaugen grösserer Niederschlagsmengen oder zur Filtration sehr voluminöser Niederschläge, welche leicht das Filter verstopfen, dient das **Nutschenfilter** (Figur 104 und 105). Dasselbe besteht aus einer mit vielen feinen Löchern versehenen runden Porcellanscheibe, welche in einen Glastrichter eingesetzt werden kann, oder, wie dies unsere Figuren zeigen, direct mit einem Porcellanrande und angeschweisstem Porcellantrichter geliefert wird. Zur Benutzung bedeckt man die durchlochte Porcellanscheibe (Figur 104) mit einem kreisrunden Stück Papier oder Leinwand, und setzt nach dem Anfeuchten des Filters die Nutsche mit Hülfe eines Gummiringes (ein Stück weiten Gummischlauches) auf eine Saugflasche auf.

Diffusionsversuche.

Die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände lässt sich folgendermaassen erläutern (Figur 106 a. f. S.).

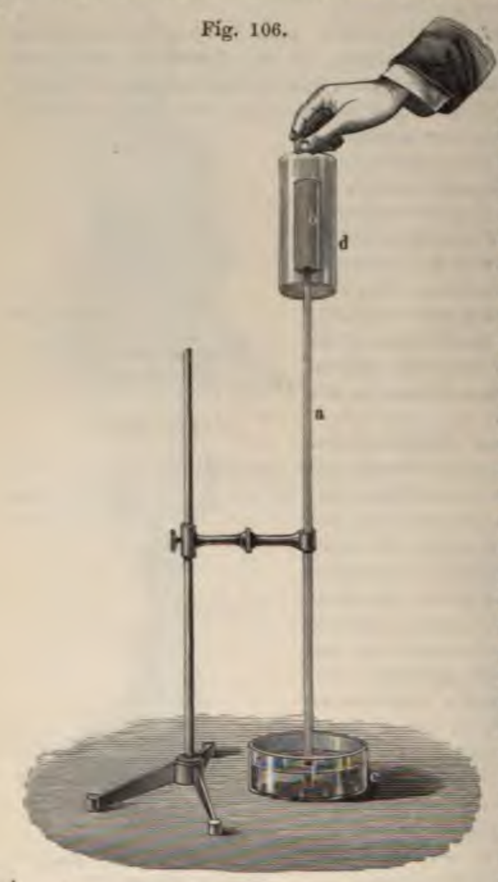
a ist eine 90 bis 95 cm lange Glasröhre von 1 cm im Lichten, an deren eines Ende eine Thonzelle *b*, wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht wird, mittelst Gyps luftdicht angekittet ist. Das untere offene Ende der Röhre taucht in eine Schale *c* mit roth oder blau gefärbtem Wasser. Füllt man nun eine Glasglocke *d* mit Leuchtgas oder mit Wasserstoffgas und senkt dieselbe, so wie es die Abbildung versinnlicht, über die Thonzelle, so beobachtet man, indem der Wasserstoff oder das Leuchtgas durch die Thonzelle sehr rasch diffundirt, sofort lebhafte Gasentwickelung aus der unter das Wasser tauchenden, unteren Mündung der Glasröhre. Nach einigen Secunden aber tritt Gleichgewichtszustand ein und die Gasentwickelung hört

auf. Entfernt man nun rasch die Glocke, so steigt die Flüssigkeit so[f]
der Röhre, unter Umständen bis nahe an die Thonzelle, indem nu[n]
das in der Thonzelle befindliche Gemenge von Leuchtgas (oder Wasse[r]
und Luft in die äussere Luft diffundirt.

Pettenkofer's Apparat zur Demonstration der Porosität der Bausteine.

Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase, ihre Porositä[t]
erläutern, dient nachstehender, von Pettenkofer construirter Apparat

Fig. 106.



Diffusion der Gase.

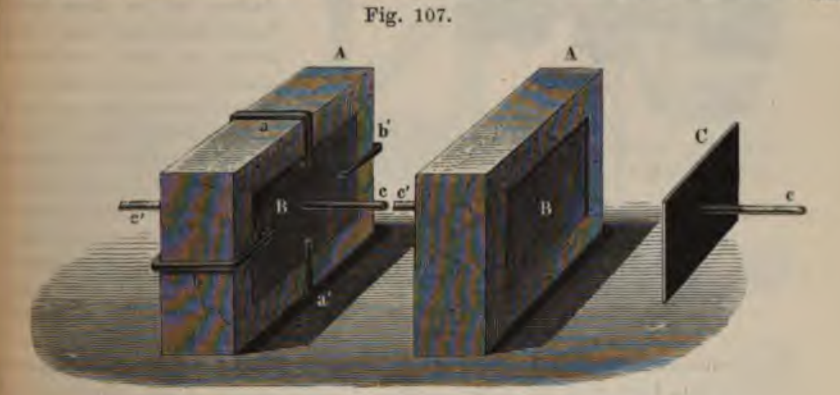
A, Figur 107, ist ein
sandstein von 82 cm l
40 cm Höhe und 23 cm
An den beiden Läng[s]
des Steines ist eine sogen
Füllung *B* eingemeisselt
einer der Dicke der
platte *C* entsprechenden
ladung. Die Füllung
dazu, die Eisenplatte *C*
zunehmen, die in ihrer
durchbohrt und mit der
c (aus Eisenblech) ve[r]
ist. Eine ganz gleiche
ist in die entgegeng[e]
Wand des Bausteines
setzt. Diese Platten sin[d]
Figur 107 versinnlicht
telst der Eisenklamm[e]
und *a'* und *b* und *b'*
beiderseitigen Füllunge[n]
eingelassen, und es wird
der ganze Stein mit
luftdichten Firniss (As[phalt-]
theerfirniss) sorgfältig
zogen. Fügt man a[n]
Röhre *c* des Apparates
Kautschukschlauch und
durch diesen Luft ein,
rend der an der ent[gegen-]
gesetzten Röhre *c'* angeb[rachte]
Kautschukschlauch in
Gefäss mit Wasser tauc[ht,]
sieht man die Luft in g[rossen]
Blasen durch das Wasse[r]
weichen. Bläst man d[urch]
mit einem raschen Stoss
ein, während man vor *c'* eine angezündete Kerze hält, so erlischt dies[e,]
wenn man sie direct ausgeblasen hätte. Verbindet man *c* durch
Kautschukschlauch mit der Gasleitung, so kann man schon nach w[enigen]
Minuten das Gas bei *c'* anzünden, die Flamme ist aber natürlich sc[hwach]
und nur in der Röhre *c'* sichtbar. Treibt man nun aber durch *c*
raschen Luftstrom, so brennt das Leuchtgas bei *c'* mit sehr langer Fl[amme]
heraus. Man kann sich einen ähnlichen Apparat im Kleinen mit
Sandsteinscheibe von etwa der Grösse eines Fünfmarkstückes und
(1 Zoll) Dicke anfertigen lassen; ein derartiger kleiner Apparat dient n[a]

lich dazu, um zu zeigen, dass, wenn Bausteine feucht sind, sie keine Luft mehr durchlassen. Man kann nämlich auch mit diesem Apparate, indem man durch *c* Luft einbläst, so viel Luft durchtreiben, dass dieselbe aus *c'*, welches unter Wasser taucht, in Blasen austritt. Saugt man aber durch *c'* Wasser auf, so dass dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben.

Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses, in einem genau kalibrirten Eudiometer enthaltenes und durch Quecksilber

Fig. 107.



Durchblasen von Luft durch Sandstein.

abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf, wie Figur 108 zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein. Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser und giesst ihn, stets unter Wasser von etwa 40° C., in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel lässt man so lange in dem Eudiometer, als noch Volumabnahme stattfindet und sich um dieselbe herum weisse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und misst das rückständige Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reducirt man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältnisse von 21 Volumprocenten sich nähern.

Fig. 108.



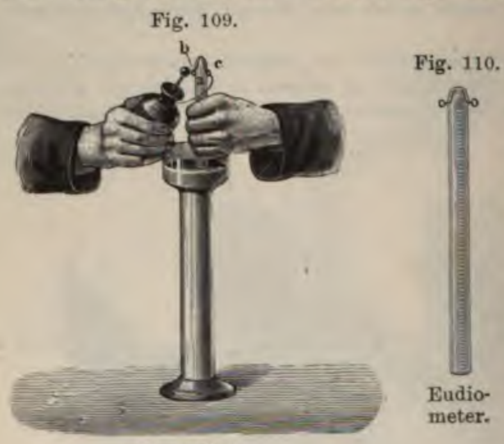
Luft mit Phosphor.

Eudiometrische Versuche.

Auf welche Weise bei dem Seite 242 beschriebenen Versuche die Verpuffung vorgenommen wird, versinnlichen die Figuren 109 und 110.

Figur 109 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach aussen in Oesen münden und nach innen möglichst wenig von einander abstehen; Figur 110 zeigt, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analysirenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit herabgedrückt, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht. Die eine Oese *c* verbindet man mittelst eines Platindrahtes mit der äusseren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während man die Oese *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, lässt sich die stattgefundene Volumabnahme leicht constatiren.

Fig. 109.



Verpuffung.

Fig. 110.

Eudiometer.

Noch anschaulicher wird diese Volumabnahme, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Figur 111 sammt dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometerröhre durch einen Kautschukring, und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung, die mit vulcanisirtem Kautschuk überzogene Korkplatte, Figur 112, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man drückt mittelst eines Halterarmes das untere Eudiometerende fest gegen diese Platte und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann in Folge des Aufstossens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne dasselbe zertrümmert werden.

Das in Figur 113 abgebildete Vorlesungseudiometer eignet sich ganz besonders dazu, um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Processes auftretenden Gasvolumina direct mit einander vergleichen zu können, ohne die Reductionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

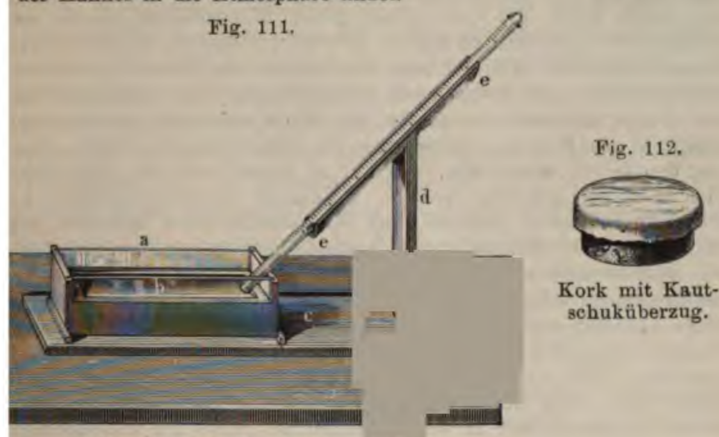
Hofmann's Vorlesungseudiometer.

Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 cm und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers. Der Bug ruht auf einer metallgefassten Korkunterlage, die sich an einem metallenen verticalen Stativ auf- und niederschrauben lässt. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschraubbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche die beiden Schenkel der U-Röhre umfassend, sie in verticaler Stellung zu halten bestimmt sind.

Eine eigenthümliche Beschaffenheit besitzt der Hahn (Figur 114), welcher unmittelbar über den Funkendrähten des Eudiometerschenkels diesen verschliesst. Der Stift dieses Hahnes *a* bildet eine Röhre, welche der Hand-

b gegenüber offen ist, ausserdem aber in der Längenaxe des Eudio-
schenkels nach der einen Seite hin rechtwinkelig angebohrt ist, so dass
die Röhre des Stiftes eingeführter Gasstrom je nach der Stellung des
s in das Eudiometer eintritt oder aber seinen Weg durch die obere
des Hahnes in die Atmosphäre findet.

Fig. 111.



Eudiometer mit Quecksilberwanne.

Fig. 112.

Kork mit Kautschuküberzug.

Soll dieses Eudiometer zu einem Vorlesungsversuche benutzt werden,
lt man zunächst durch Eingiessen in den offenen Schenkel den Eudio-
meterschenkel bei mit der Luft communicirendem Hahne bis an diesen mit luftfreiem Quecksilber. Durch Oeffnung des Ablasshahnes lässt man nun Quecksilber abfliessen, wobei atmosphärische Luft durch den offenen oberen Hahn in das Eudiometer eintritt. Man schliesst den Ablasshahn, wenn sich etwa 15 bis 20 ccm Luft im Eudiometerschenkel befinden, sperrt sodann

Fig. 113.



Vorlesungseudiometer.

Fig. 114.



Hahn zum Vorlesungseudiometer.

den oberen Hahn von der Luft ab, befestigt an den Stift *a* einen mit
n Wasserstoffgasbehälter oder einem Wasserstoffentwickelungsapparate

communicirenden Kautschukschlauch luftdicht, und lässt nunmehr, um alle atmosphärische Luft aus dem Hahne auszutreiben, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas durch den Hahn etwa eine halbe Minute lang streichen. Ist dies geschehen, so dreht man den Hahn so, dass das Wasserstoffgas in sehr mässigem Strome in das Eudiometer eintritt, wobei man Sorge trägt, das Quecksilber genau in demselben Maasse aus dem Ablasshahne ausfliessen zu lassen, in welchem das Gas eintritt, was einige Uebung erfordert. Man schliesst nun wieder den Hahn und hat nun im Eudiometerrohre ein Gemisch von atmosphärischer Luft und von Wasserstoffgas. Durch Ablassen von Quecksilber bringt man dann dasselbe in beiden Schenkeln ins Niveau. Bevor man die Verpuffung vornimmt, muss man aber den Druck vermindern, weil nur in diesem Falle die Verpuffung ohne allen Stoss und gefahrlos verläuft. Zu diesem Zwecke verschliesst man das offene Schenkelrohr mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht und vermindert die Gasspannung durch Ablassen von Quecksilber. Sodann lässt man mittelst einer kleinen Inductionsrolle den Funken überspringen, worauf das Quecksilber sofort im Eudiometerschenkel steigt. Man lässt einige Augenblicke abkühlen und lüftet nun den Stopfen auf dem ursprünglich offenen Schenkelrohre vorsichtig, da sonst bei zu plötzlicher Herstellung des Gleichgewichtes leicht etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werden kann. Hierauf setzt man durch Eingiessen von Quecksilber durch die nun offene Röhre das Quecksilber in beiden Schenkeln genau ins Gleichgewicht und liest ab. Wenn der Versuch gut ausgeführt ist, liefert er stets annähernd richtige Zahlen.

Schwefel.

Synonyma: θεῖον, theion (griech.), sulfur (lat.), soufre (franz.), brimstone (engl.).

Zeichen S. Atomgewicht S = 31,83. Moleculargewicht bei gewöhnlicher Temperatur S_8 = 254,6; bei hoher Temperatur S_2 = 63,66. Siedepunkt + 448,4°. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,957 (amorph) bis 2,045 (rhombisch). Specifisches Gewicht des Dampfes (Luft = 1) je nach der Temperatur 6,6 bis 2,2. — Meist zweiwerthig (gegen Wasserstoff) oder sechswerthig (gegen Sauerstoff); selten vierwerthig (gegen Kohlenstoff).

Vorkommen im freien Zustande

Freier Schwefel findet sich verbreitet in Sedimentärgesteinen im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein in gut ausgebildeten Krystallen (bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Kroatien), meist aber innig gemengt mit erdigen Massen, z. B. in Italien, Mähren und Polen. Dieser Sedimentärschwefel ist zum grossen Theile der Thätigkeit von Bacterien und von den Spaltpilzen nahestehenden Algen zu verdanken, welche während ihres Lebens so viel Schwefel in sich aufspeichern, dass dieser 10 bis 25 Procent des Lebendgewichtes ausmacht. Besonders die Beggiatoen, welche in Salzwasser und Süsswasser oft in ungeheuren Mengen wuchern, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie den auf dem Grunde der Gewässer durch Cellulosegährung aus Gyps entwickelten Schwefelwasserstoff aufnehmen und in ihrem Körper zu Schwefelsäure ver-

brennen, wobei aber ein grosser Theil des Schwefels zunächst in den Zellen dieser Bacterien in Form von Kügelchen abgeschieden wird, um als Nahrungsvorrath zu dienen. Ausserdem findet sich freier Schwefel als Product vulcanischer Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulcane, so namentlich in Sicilien, wo aus weit ausgedehnten Lagerstätten jährlich gegen 100 000 t Schwefel bergmännisch gewonnen werden.

und in Verbindungen.

Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind Schwefelmetalle (Kiese und Blenden), sowie Sulfate, unter denen in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Schwefel ist ferner ein Bestandtheil der Eiweisskörper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Pflanzenöle, wie des Senf-, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls. Im Thierkörper findet er sich als Bestandtheil der leimgebenden Gewebe, der Muskeln und namentlich der Haare, ferner in den Gallenstoffen und anderen schwefelhaltigen Körpern, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Bildung.

Die Bildungsweisen des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels sind im Wesentlichen zwei. Einmal entsteht der Schwefel durch Oxydation von Schwefelwasserstoff:

$$2\,H_2S + O_2 \;=\; 2\,S + 2\,H_2O$$

durch den Sauerstoff der Luft mit oder ohne Vermittelung niederer Lebewesen (Beggiatoen), und zweitens durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure (vulcanischer Schwefel):

$$2\,H_2S + SO_2 \;=\; 3\,S + H_2O\,.$$

Beide Methoden werden in der Technik nachgeahmt; wo grössere Mengen von Schwefelwasserstoff als Nebenproduct auftreten, wie z. B. bei der Darstellung von Barytsalzen aus reducirtem Schwerspath, verbrennt man den Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt zu Schwefel. Auch die Gewinnung des Schwefels aus Leblanc-Sodarückständen (vgl. bei Natrium) gründet sich entweder auf diese Reaction oder auf die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Auch gewinnt man Schwefel durch Destillation von Schwefelkies, FeS_2, welcher beim Erhitzen einen Theil seines Schwefels abgiebt.

Reindarstellung.

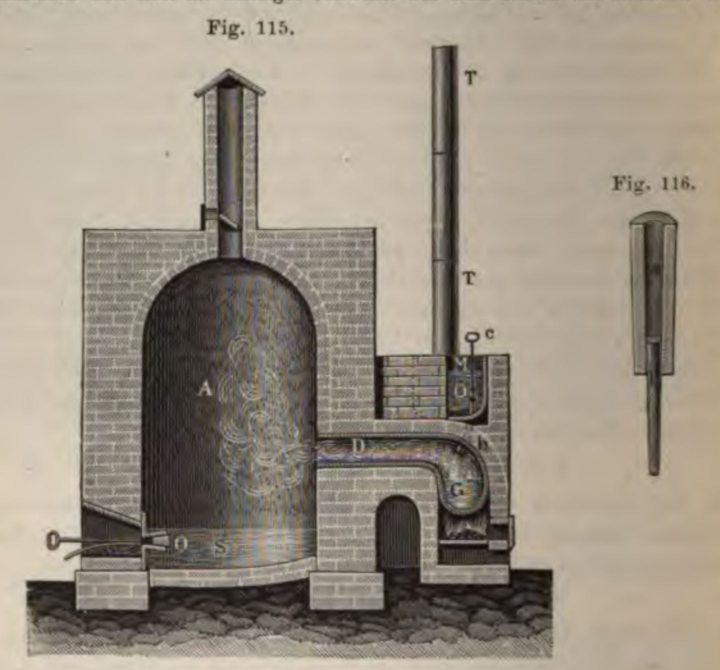
Die Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Procent erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird.

Der zu reinigende Rohschwefel wird in gusseisernen Kesseln *G* (Figur 115 a. f. S.) erhitzt, die durch den Canal *D* mit der gemauerten Kammer *A*

in Verbindung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu einem feinen, gelben Pulver von **Schwefelblumen** verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betriebe die Kammerwandungen sich über 111° erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei *S*

Fig. 115.

Fig. 116.



Schwefeldestillation.

ansammeln. Durch Oeffnen eines Stopfens bei *O* wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit abgelassen und in feuchte hölzerne Formen (Figur 116) gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus *G* abdestillirte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und beim Oeffnen des Verschlusses bei *n* in den Kessel *G* gelangt.

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von blassgelber Farbe, geschmacklos, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er leitet Wärme und Elektricität sehr schlecht, wird beim Reiben leicht elektrisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur starr und spröde. Bei + 111° schmilzt er zu einem dünnflüssigen, gelben Liquidum; bei 160° wird diese Flüssigkeit braun und schwer beweglich; bei 200° dunkelbraun und ganz zähe; bei 400° wird sie wieder dünnflüssig. Der Siedepunkt liegt bei 448,4°; der Dampf ist rothbraun und auffallend schwer, fast siebenmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim höheren Erhitzen nimmt der Schwefeldampf ganz ausserordentlich an Volumen zu, wird hell und zeigt von 860 bis 1040° die constante

Allotrope Modificationen des gasförmigen

ichte 2,23. Bei Glühhitze existirt somit offenbar ein Schwefel-
olecül S_2, während die Moleculargewichtsbestimmung des Schwefels
i Lösungen der Form S_8 entspricht. Beim Siedepunkte des Schwefels
cheinen diese grossen Molecüle, wenngleich nur zu einem geringen
heile, bereits zu zerfallen nach der Gleichung:

und

$$S_8 = 4\,S_2.$$

des festen Schwefels.

Nicht nur der Schwefeldampf, sondern auch der feste Schwefel
itt in verschiedenen Modificationen auf, die man als **allotrope**
ustände bezeichnet. Die beständigste Form des Schwefels ist der
rhombische Schwefel (Figur 117 a und b), in dieser Form kry-
allisirt der Schwefel aus seinen Lösungen
ei gewöhnlicher Temperatur. Eine andere
orm des Schwefels, der **monokline** oder
rismatische Schwefel, ist nur bei hoher
emperatur beständig; er bildet sich, wenn
er Schwefel aus dem Schmelzflusse kry-
tallisirt (Figur 118). Auch aus heissen
Lösungen in Benzol oder Alkohol lässt sich
ine monokline Modification des Schwefels
rhalten. Der monokline Schwefel ist bei
gewöhnlicher Temperatur in einem **labilen**
Zustande, d. h. durch Berührung mit einem
rhombischen Schwefelkrystalle, durch Er-
schütterung, ja auch beim einfachen Auf-
bewahren geht er unter Wärmeentwicke-
ung (72,64 Wärmeeinheiten für je 31,83 g
Schwefel) in die rhombische Form über.

Rhombischer und monokliner Schwefel.

Fig. 117.

a b
Rhombischer Schwefel.

Fig. 118.

Monokliner Schwefel.

Amorpher Schwefel.

Eine dritte Form des Schwefels ist der **amorphe plastische**
Schwefel, welcher sich durch Weichheit, Unlöslichkeit und niedriges
pecifisches Gewicht (1,957 gegen 2,045) auszeichnet. Der amorphe
chwefel ist im ganz reinen Zustande bernsteingelb, erscheint aber sehr
ft durch Spuren von Verunreinigungen grau gefärbt. Eine sehr fein
ertheilte amorphe Form des Schwefels ist die aus Polysulfitlösungen
urch Säuren gefällte **Schwefelmilch**, welche ein gelblichweisses,
hr feines leichtes Pulver bildet und pharmaceutische Verwendung
ndet (*Lac sulfuris praecipitatum*).

Löslichkeit.

Schwefel ist nicht löslich in Wasser, wohl aber mit Wasser-
ämpfen etwas flüchtig. Alkohol, Aether, ätherische und fette Oele
sen den krystallisirten Schwefel in geringer, Schwefelkohlenstoff und
hlorschwefel in sehr grosser Menge auf. Während der Schwefel-
ohlenstoff ein specifisches Gewicht von 1,2708 besitzt, zeigt eine
0procentige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff das speci-
sche Gewicht 1,3195, eine 20procentige ein solches von 1,3709.
us solchen Lösungen krystallisirt der Schwefel in grossen rhom-
ischen Krystallen.

Chemische Eigenschaften.

Wenn Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu Schwefeldioxyd;

$$S + O_2 = SO_2 .$$

Auch bei dem Verbrennen des Schwefels im reinen Sauerstoffgase wird ohne Veränderung des Gasvolumens nur Schwefeldioxyd gebildet; aber bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, wie Platinmohr oder Eisenoxyd, bildet sich Schwefeltrioxyd:

$$2S + 3O_2 = 2SO_3 .$$

Der Schwefel vermag sich mit den meisten Metalloiden und Metallen direct zu vereinigen, und zwar oft in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Zinn ein **Sulfür** SnS und ein **Sulfid** SnS_2; man kennt ein Kupfersulfür Cu_2S und ein Kupfersulfid CuS, ein Arsentrisulfid As_2S_3 und ein Arsenpentasulfid As_2S_5. Die Schwefelmetalle haben häufig sehr charakteristische Färbungen; einige von ihnen bilden sich aus den Elementen unter Licht- und Wärmeentwickelung. So verbrennen z. B. Kupfer und Silber im Schwefeldampfe unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie das im Sauerstoffgase brennende Eisen zeigt.

Prüfung des Schwefels auf Verunreinigungen.

Schwefel muss ohne Rückstand flüchtig sein und darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röthen, was namentlich bei den käuflichen Schwefelblumen oft der Fall ist (Gehalt an Schwefelsäure). Ausserdem enthält käuflicher Schwefel mitunter Arsen, Selen und Thallium als Verunreinigungen.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Die einfachsten Oxyde des Schwefels sind Schwefeldioxyd, SO_2, und Schwefeltrioxyd, SO_3; die ausserdem noch bekannten anderen Oxyde, das Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, und das Schwefelperoxyd, S_2O_7, sind von geringerer Bedeutung. In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel **vierwerthig**, im Schwefeltrioxyd **sechswerthig**. Die vierwerthige Form des Schwefels ist im Schwefeldioxyd sehr unbeständig und geht schon mit Wasser in die sechswerthige über. Den beiden wichtigen Oxyden entsprechen daher folgende Hydroxyde:

$$HS(OH)_5 \quad \text{und} \quad S(OH)_6 .$$

Diese Hydroxyde spalten sehr leicht Wasser ab und gehen dabei in wohl charakterisirte zweibasische Säuren über:

$$HS(OH)_5 = \underset{\text{schweflige Säure}}{HSO_2(OH)} + 2H_2O ;$$

$$S(OH)_6 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_2(OH)_2} + 2H_2O .$$

In der Schwefelsäure sind demnach beide Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, in der schwefligen Säure dagegen nur ein Wasser-

stoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden, das andere direct an Schwefel gekettet; in Folge dessen zeigen die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in chemischer Hinsicht das gleiche, diejenigen der schwefligen Säure ein total verschiedenes Verhalten.

Bewiesen wird die Constitution beider Säuren und die Sechswerthigkeit des Schwefels namentlich durch die Existenz und das Verhalten der Sulfone, organischer Schwefelverbindungen, welche die zweiwerthige Gruppe $-SO_2-$ in Bindung mit zwei kohlenstoffhaltigen Resten enthalten, die wir hier mit X bezeichnen wollen. Ein solches Sulfon geht bei der Reduction in ein Sulfid über:

$$X-SO_2-X = X-S-X + 2O,$$

woraus erhellt, dass die Reste X direct an den Schwefel gebunden sind. Da nun diese Sulfone aus der schwefligen Säure und aus der Schwefelsäure entstehen, wenn man Hydroxyl bezw. Wasserstoff durch die einwerthigen Reste X ersetzt, so müssen auch diese Hydroxyle und ebenso das eine Wasserstoffatom der schwefligen Säure direct an Schwefel gebunden sein; eine kettenartige Anordnung der Sauerstoffatome, wie man sie früher vielfach annahm, ist ausgeschlossen.

Vierwerthig aufzutreten, hat der Schwefel nur geringe Neigung; Hydrate des Schwefeldioxyds der Form $S(OH)_4$ oder $SO(OH)_2$ — wie die selenige Säure $SeO(OH)_2$ (vgl. S. 289) — sind in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber giebt es Kohlenstoffverbindungen, in denen der Schwefel vierwerthig gebunden ist, z. B. Schwefligsäureester der Form $SO(OX)_2$ und Thiobasen der Form $X_3S(OH)$, worin X je einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Ausserdem bildet der Schwefel mit Wasserstoff eine nach dem Typus des Wassers zusammengesetzte Verbindung H–S–H, in welcher der Schwefel zweiwerthig auftritt, und die einwerthige Gruppe –SH tritt in Verbindungen in ganz ähnlicher Weise ein, wie das Hydroxyl –OH (vgl. S. 168). Verbindungen, in denen der Schwefel zweiwerthig auftritt, pflegt man als Thioverbindungen, solche, in denen er sechswerthig auftritt, als Sulfoverbindungen, und solche, in denen er vierwerthig auftritt, als Sulfinverbindung zu bezeichnen. Denken wir uns in der Schwefelsäure ein Hydroxyl –OH durch –SH ersetzt, so kommen wir zur Thioschwefelsäure:

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad SO_2\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$$

Schwefelsäure — Thioschwefelsäure.

In der Thioschwefelsäure sehen wir zwei Schwefelatome mit einander in directer Bindung stehen; der Schwefel zeigt, wie schon aus seiner Molecularformel S_8 hervorgeht, eine noch grössere Neigung zu solcher Atomverkettung, als der Stickstoff (vgl. S. 169). Entziehen wir z. B. zwei Molecülen Thioschwefelsäure je ein Wasserstoffatom, so erhalten wir die Tetrathionsäure, in welcher vier Atome Schwefel kettenförmig an einander gebunden sind:

$$\begin{matrix} HS-SO_2(OH) \\ HS-SO_2(OH) \end{matrix} = \begin{matrix} S-SO_2(OH) \\ | \\ S-SO_2(OH) \end{matrix} + 2H.$$

Wir kennen eine ganze Reihe solcher Säuren, die D säure $(OH)O_2S-SO_2(OH)$, die Trithionsäure $(OH)O_2S-S-SO$ die Tetrathionsäure $(OH)O_2S-S-S-SO_2(OH)$, die Pentathio $(OH)O_2S-S-S-S-SO_2(OH)$.

Schwefeldioxyd, SO_2.

Synonyma: Schwefligsäureanhydrid; gaz sulfureux (fran.

Moleculargewicht SO_2 = 63,59. Specifisches Gewicht des fl Dioxyds bei — 20° (Wasser = 1) 1,49; specifisches Gewicht de (Wasserstoff = 1) 32,22; Gasdichte (Luft = 1) 2,247 bei 0°. Schme — 76°, Siedepunkt — 8°. Procentische Zusammensetzung: 50,05 Schwefel, 49,95 Procent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Vc 100 ccm des Gases wiegen 0,2898 g, enthalten 101,4 ccm Sauerstoffg 0,1450 g Schwefel.

Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd wird von manchen Vulcanen als Gas in be licher Menge ausgehaucht. Es bildet sich bei der Verbrennu Schwefels, beim Rösten der Schwefelmetalle, bei der Reducti Schwefelsäure in der Hitze und bei der Zersetzung der Sulfite starke Mineralsäuren.

Darstellung. Zur Darstellung des Schwefeldioxyds im Grossen verbrenn freien Schwefel oder meist vortheilhafter schwefelreiche Erze (in besonders construirten Oefen. Im Laboratorium geht m bequemsten von der käuflichen concentrirten Natriumdisulfitlösu welche man durch Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure z

$$2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2SO_2 .$$

Bisweilen bereitet man das Gas auch durch Erhitzen von I spänen oder von Holzkohle mit concentrirter Schwefelsäure:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 ;$$
$$C + 2H_2SO_4 = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2 .$$

Diese Methoden haben aber den Nachtheil, dass sich der G nicht so bequem reguliren lässt, wie bei der Zersetzung von S das aus Kohle entwickelte Gas ist zudem mit seinem halben V Kohlendioxyd verunreinigt.

Physikalische Eigenschaften. Das Schwefeldioxyd stellt unter gewöhnlichen Temperatu Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstic Geruche des brennenden Schwefels dar. Es besitzt eine unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt nac auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftiges Hust kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Den Gasgesetzen fo Schwefeldioxyd nur sehr unvollkommen; es ist eben kein wahr sondern ein Dampf, welcher sich bei 0° bereits sehr nahe an

Verdichtungspunkte befindet. Zur Verdichtung genügt eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, oder, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein Druck von drei Atmosphären.

Flüssiges Schwefeldioxyd.

Das flüssige Schwefeldioxyd ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von ziemlich hohem, aber mit der Temperatur stark schwankendem specifischen Gewichte. Es siedet unter Atmosphärendruck bei — 8° und erstarrt beim Verdampfen im luftleeren Raume zu einer weissen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt des Schwefeldioxyds liegt bei — 76°. Da das flüssige Schwefeldioxyd zur Kälteerzeugung Verwendung findet, so seien in nachstehender Tabelle einige auf die Verdampfung dieser Flüssigkeit bezügliche Zahlen zusammengestellt.

Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds.

(Bei Temperaturen von — 40° bis + 40°.)

Temperatur, Celsiusgrade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Cubikmeter Raum ein)	Verdampfungswärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
— 40	2 220	1,1027	96,00	233
— 35	2 970	1,0124	96,08	238
— 30	3 910	0,7941	95,89	243
— 25	5 080	0,6289	95,59	248
— 20	6 520	0,5026	95,00	253
— 15	8 265	0,4049	94,30	258
— 10	10 370	0,3287	93,44	263
— 5	12 870	0,2687	92,40	268
0	15 840	0,2111	91,20	273
+ 5	19 320	0,1829	89,83	278
+ 10	23 380	0,1521	88,29	283
+ 15	28 070	0,1272	86,58	288
+ 20	33 470	0,1068	84,70	293
+ 25	39 640	0,0902	82,65	298
+ 30	46 665	0,0762	80,44	303
+ 35	54 580	0,0647	78,05	308
+ 40	63 490	0,0552	75,50	313

Chemische Eigenschaften.

Das Schwefeldioxyd ist in chemischer Hinsicht dadurch charakterisirt, dass es sowohl Sauerstoff aufzunehmen, als auch Sauerstoff abzugeben imstande ist. Es ist nicht brennbar und vermag auch die Verbrennung unserer gewöhnlichen Brennmaterialien nicht zu unterhalten, kann daher als Feuerlöschmittel Verwendung finden; und doch nimmt es unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin, den Luftsauerstoff auf und bildet Schwefeltrioxyd. Die gleiche Umwandlung erleidet das Schwefeldioxyd durch die meisten

Oxydationsmittel; so erglüht Bleisuperoxyd im Schwefeldioxydstrome von selbst unter Bildung von Bleisulfat:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4 .$$

Andererseits vermögen einige Metalle in dem Schwefeldioxydgase zu verbrennen, indem sie sich dabei theils mit dem Schwefel, theils mit dem Sauerstoff des Gases vereinigen.

Schweflige Säure.

Wasser absorbirt bei 0° 79,8 Volumina, bei 20° 39,4 Volumina Schwefeldioxyd. Die Lösung enthält **schweflige Säure**, H_2SO_3. Die schweflige Säure ist ein noch kräftigeres Reductionsmittel als das Schwefeldioxyd und wirkt auf viele gefärbte organische Stoffe **bleichend** ein. Die braunen Superoxyde (Dioxyde) des Bleis und des Mangans, welche anderen viel stärkeren Mineralsäuren widerstehen, werden durch wässerige schweflige Säure sofort verändert, ähnlich wie dies bei der salpetrigen Säure (S. 191) der Fall ist. Das Mangandioxyd wird durch wässerige schweflige Säure sehr leicht gelöst, indem sich Dithionsäure (S. 272) bildet:

$$\begin{matrix} HSO_3H \\ HSO_3H \end{matrix} + MnO_2 = \begin{matrix} SO_3 \\ | \\ SO_3 \end{matrix}\!\!>Mn .$$

Im reinen wasserfreien Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, weil sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt; wohl aber lässt sich ein Hydrat $H_2SO_3 + 14 H_2O$ erhalten, welches in Würfeln mit abgestumpften Kanten krystallisirt, aber schon bei + 2° schmilzt.

Sulfite.

Die schweflige Säure reagirt sauer; sie röthet Lackmuspapier, was das trockene Schwefeldioxyd nicht thut. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen: saure Sulfite und normale Sulfite. In den sauren Sulfiten ist nur ein Wasserstoffatom der schwefligen Säure durch Metall ersetzt, in den normalen Sulfiten sind beide Wasserstoffatome substituirt. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache Säure, deren Salze durch starke Mineralsäuren unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt werden. Dem entsprechend vermag die schweflige Säure in den normalen Sulfiten starke Basen nicht vollständig zu neutralisiren; die normalen Alkalisulfite reagiren alkalisch, während die sauren Sulfite oder Disulfite stets saure Reaction zeigen. Die Function der beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure ist, wie wir auf Seite 256 gesehen haben, eine ganz verschiedene: das eine (stark saure) Wasserstoffatom ist an Sauerstoff, das andere (schwach saure) direct an Schwefel gebunden. Die Sulfite und namentlich die Disulfite der Alkalien sind sehr leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich in Wasser.

Hydroschweflige Säure und Schwefelsesquioxyd.

Durch Einwirkung von Zink auf wässerige schweflige Säure oder auf Natriumdisulfitlösung erhält man die intensiv gelb gefärbte Lösung des Zinksalzes bezw. des Natronsalzes einer neuen Säure, welche, da sie offenbar ein Reductionsproduct der schwefligen Säure darstellt, als **hydroschweflige**

Säure bezeichnet wird. Die hydroschweflige Säure ist nur in den Lösungen ihrer Salze bekannt, und nicht einmal ihre Zusammensetzung hat sich bis jetzt mit voller Sicherheit feststellen lassen. Sie ist durch eine ausserordentlich energische Reductionswirkung ausgezeichnet und findet technische Verwendung in der Kattundruckerei, weil sie Indigblau sehr schnell und glatt in Indigweiss umwandelt. Vielleicht kommt ihr die Formel $H_2S_2O_4$ zu; sie wäre dann das Hydrat des Schwefelsesquioxyds, S_2O_3, welches in blaugrünen Krystallen durch Eintragen von gepulvertem Schwefel in Schwefeltrioxyd und Abdestilliren des überschüssigen Trioxyds erhalten wird.

Transport u. Verwendung des Schwefeldioxyds.

Das Schwefeldioxyd kommt zum Preise von 30 bis 40 Pfennigen pro Kilogramm in grossen gusseisernen Flaschen in verflüssigter Form in den Handel. Es dient zur Kälteerzeugung in Eismaschinen, als Extractionsmittel und Desinfectionsmittel, ferner zum Bleichen von Strohgeflechten, von Seide, von Hopfen, sowie als Feuerlöschmittel. In den Zuckerfabriken dient es zur Fällung des Kalkes aus den Zuckerlösungen nach der Saturation.

Schwefeltrioxyd, SO_3.

Synonyma: *Philosophisches Salz (Basilius Valentinus); Sal volatile vitrioli (Bernhardt); Schwefelsäureanhydrid.*

Moleculargewicht $SO_3 = 79{,}47$. Specifisches Gewicht 1,9546. Schmelzpunkt 14,8°. Siedepunkt + 46,2°. Procentische Zusammensetzung: 40,05 Procent Schwefel, 59,95 Procent Sauerstoff.

Bildung.

Schwefeltrioxyd bildet sich beim Erhitzen von Sulfaten vieler Schwermetalle und von Pyrosulfaten der Alkalien:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3 .$$

Ferner destillirt das Trioxyd beim gelinden Erwärmen von rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2\,HPO_3 .$$

Darstellung.

Im Grossen gewinnt man Schwefeltrioxyd durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart sauerstoffübertragender Mittel, wie z. B. fein vertheiltes Platin oder Eisenoxyd. Ein zur Demonstration dieses Verfahrens sehr geeignetes Gasgemisch erhält man, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf glühende Chamottebrocken auftropft:

$$2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 2\,SO_2 + O_2$$

und die entweichenden Gase trocknet. Man kann sie dann durch Ueberleiten über warmen Platinasbest sehr leicht zu Schwefeltrioxyd vereinigen, und dieses Verfahren fand auch eine Zeit lang technische Anwendung. Jetzt verwendet man schwefeldioxydreiche Röstgase, die in noch nicht näher bekannten Apparaten mit Luftsauerstoff in Schwefel-

trioxyd verwandelt werden, welches man in concentrirter Schwefelsäure auffängt.

Im Kleinen benutzt man zur Darstellung des Anhydrids stets rauchende Schwefelsäure; es empfiehlt sich, von einer hochprocentigen Säure auszugehen, welche nur 20 Procent H_2SO_4 und 80 Procent SO enthält. Diese Säure ist bequem zu behandeln, weil sie einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt besitzt und im warmen Zimmer flüssig bleibt Das hieraus durch Destillation gewonnene Schwefeltrioxyd reinigt ma durch nochmalige Rectification über etwas Phosphorpentoxyd.

Eigenschaften.

Das Schwefeltrioxyd bildet lange, durchsichtige, farblose Prismen die bei + 14,8° zu einer klaren, öligen, bei 46,2° siedenden Flüssigkeit schmelzen. Nur oberhalb + 25° ist das Schwefeltrioxyd bei Aufbewahren beständig; unterhalb dieser Temperatur polymerisirt sich ausserordentlich leicht. Diese Polymerisation erfolgt unter de Einwirkung einer ganz kleinen Menge von Schwefelsäure, welche sic aus dem an sich ganz neutralen Trioxyd immer bildet, sobald nur d minimalste Spur von Feuchtigkeit damit in Berührung kommt. D polymere Modification bildet sehr feine, weisse, verfilzte Nadeln un bleibt bis + 50° fest; höher erhitzt, geht sie wieder in dampfförmig Trioxyd über, welches sich zu der bei 46° siedenden, bei 15° e starrenden Flüssigkeit verdichten lässt.

Das Schwefeltrioxyd stösst an der Luft dicke, weisse Dämpfe au wenige Gramme dieser Substanz sind imstande, einen grossen Rau mit dichtem Qualm zu füllen. Es zieht aus der Luft sehr begieri Wasser an. Wirft man etwas Schwefeltrioxyd ins Wasser, so entsteh ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird ein beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Lässt man einen Tropfe Wasser in eine Flasche mit Schwefeltrioxyd fallen, so findet Licht entwickelung und Explosion statt. Bei der Vereinigung mit Wasse bildet sich Schwefelsäure. Wegen der Heftigkeit, mit welcher da Schwefeltrioxyd gegen Wasser reagirt, ist diese Substanz nur mit aller grösster Vorsicht zu handhaben.

Ueberhaupt wirkt das Schwefeltrioxyd auf eine grosse Zahl vo Körpern sehr lebhaft ein: viele organische Stoffe verkohlt es, inden es ihnen die Elemente des Wassers entzieht; mit anderen vereinigt sich zu Sulfosäuren; wieder auf andere wirkt es oxydirend. Au gegen anorganische Stoffe verhält es sich als ein starkes Oxydation mittel, indem es leicht Sauerstoff abgiebt und in Schwefeldioxyd übe geht. Auch beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr tritt dies Zerfall ein:

$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2\,.$$

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Synonyma: Vitriolöl; Oleum; Acide sulfurique (franz.); Sulphuric acid (engl.).

Moleculargewicht H_2SO_4 = 97,35. Specifisches Gewicht 1,854. Schmelzpunkt + 10,5°; Siedepunkt (unter Zersetzung) 338°. Procentische Zusammensetzung: 65,25 Procent Sauerstoff, 32,70 Procent Schwefel, 2,05 Procent Wasserstoff.

Vorkommen.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio Vinagre, in einer heissen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Thierreiche als Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galea*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart, und von einigen anderen *Gasteropoden*[1]). In der Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure noch viel verbreiteter, und zwar vorzugsweise in Verbindung mit Erdalkalien als Gyps oder Anhydrit, Schwerspath und Cölestin; im Pflanzen- und Thierkörper (in den Ernährungsflüssigkeiten) meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Bildung.

Die Schwefelsäure bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefeltrioxyd mit Wasser:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

und bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft:

$$2\,H{-}SO_2{-}OH + O_2 = 2\,HO{-}SO_2{-}OH\,.$$

Seltener finden Reactionen statt, bei denen die Schwefelsäure sich aus Sulfaten bildet. Bei einer Anzahl von Schwermetallsalzen der Schwefelsäure lassen sich aber auch derartige Umsetzungen durchführen, z. B.:

$$Ag_2SO_4 + 2\,HCl = 2\,AgCl + H_2SO_4;$$
$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4\,.$$

Darstellung.

Die Darstellung der Schwefelsäure ist nur im allergrössten Maassstabe lohnend. Als Ausgangsmaterial dienen die neben Stickstoff und überschüssiger Luft im Durchschnitt etwa 7 bis 8 Procent Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase, welche in den Hüttenwerken beim Umwandeln der Schwefelmetalle (Kiese oder Blenden) in Metalloxyde durch Erhitzen unter Luftzutritt entstehen. Die Verbrennung dieser Kiese, wie z. B. beim Schwefelkies nach der Gleichung

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

---

[1]) Der Mundsaft einer grossen Nacktschnecke, der *Aplisia* (Seehase), enthält so viel Schwefelsäure, dass er Marmor unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt; dadurch wurde J. Müller (um 1830) zur näheren Untersuchung dieses Secrets veranlasst.

erfolgt [1]), erzeugt, wenn sie einmal im Gange ist, genügende Wärme, so dass die Röstöfen einer besonderen Feuerung meist nicht bedürfen. Die Röstgase, welche in den alten Hüttenbetrieben in die Luft entwichen, müssen in allen Culturstaaten jetzt verarbeitet werden, da das Schwefeldioxyd sonst die Vegetation viele Kilometer weit vernichtet. Das Unschädlichmachen geschieht fast ausnahmslos in der Weise, dass man die Röstgase in Bleikammern mit Wasserdampf und Salpetersäure zusammenbringt, wobei sich Schwefelsäure bildet, und zwar auf Kosten von Luftsauerstoff, indem die Salpetersäure nur als Sauerstoffüberträger wirkt, so dass es möglich ist, mit einer geringen Menge von Salpetersäure viel Schwefelsäure herzustellen, und zwar zu einem Preise, der ausserordentlich viel niedriger ist als derjenige der Salpetersäure. Die dabei benutzte Einrichtung zeigt Figur 119.

Bleikammerprocess.

Die in den Kiesöfen A erzeugten Röstgase werden in den Flugstaubkammern F von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten von unten in den Gloverthurm G durch das Rohr R ein, verlassen denselben durch das Rohr X und gehen dann durch die Kammern Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, welche zusammen so viel Raum enthalten müssen, dass auf jedes Kilogramm Pyrit, welches innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird, etwa $^1/_2$ cbm Kammerraum kommt. Hier findet die Umwandlung in Schwefelsäure statt, die nur dann ohne erheblichen Verlust an Salpetersäure von statten geht, wenn aus der letzten Kammer der übriggebliebene Luftstickstoff noch stark roth gefärbt, d. h. mit überschüssigem Stickstoffdioxyd gemischt austritt. Um dieses werthvolle Stickstoffdioxyd zu gewinnen, dient der Gay-Lussacthurm G''. Die als Sauerstoffüberträger angewandte Salpetersäure kann in der Kammer Nr. 1 in durch Cascadenapparate bewirkter feiner Vertheilung zugefügt werden, oder man kann auch hinter den Kiesöfen gusseiserne Kästen oder Schalen einschalten, die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickt werden (vergl. S. 174) und aus denen sich dann beim Hinzuströmen der heissen Röstgase Salpetersäure dampfförmig entwickelt.

Gay-Lussacthurm.

Der Gay-Lussacthurm G'' ist mit Koksstücken angefüllt, über welche in feiner Vertheilung concentrirte Schwefelsäure herabrieselt; diese nimmt das Stickstoffdioxyd auf und lässt nur den werthlosen Luftstickstoff aus der oberen Oeffnung des Thurmes G'' entweichen.

Gloverthurm.

Die aus dem Gay-Lussacthurme abfliessende „nitrose Schwefelsäure" lässt man in dem Gloverthurme im Verein mit Kammersäure

---

[1]) Diese Gleichung giebt den Vorgang insofern nicht ganz genau wieder, als das Eisenoxyd, Fe_2O_3, ein Sauerstoffüberträger ist, welcher Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luft in Schwefeltrioxyd umzuwandeln vermag. In Folge dessen enthalten die Röstgase bereits nicht unerhebliche Mengen von Schwefeltrioxyd, welches einer weiteren Oxydation nicht mehr bedarf, sondern sich in den Bleikammern mit Wasserdampf ohne Weiteres nach der oben gegebenen Gleichung zu Schwefelsäure vereinigt.

(der verdünnten Schwefelsäure, welche sich am Boden der Bleikammern ansammelt) über Brocken, kleine Hohlcylinder oder Pyramiden feuerfesten Materials herabrieseln, wobei die entgegengeführten, etwa

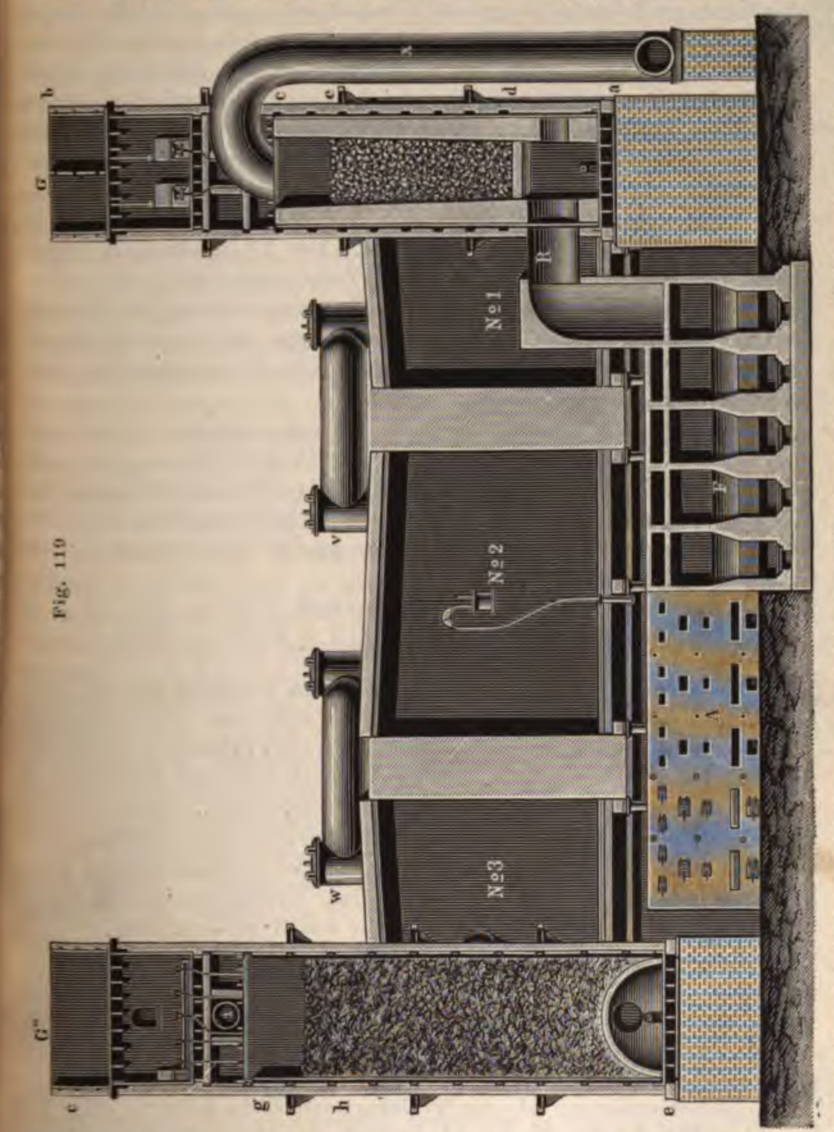


Fig. 110.

Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern. *A* Kiesöfen, *F* Flugstaubkammern, *G* Gloverthurm, Nr. 1, 2, 3 Bleikammern, *G''* Gay-Lussacthurm.

300° heissen Röstgase der nitrosen Säure das werthvolle Stickstoffdioxyd, der Kammersäure das lästige Wasser entziehen, so dass die von dem Gloverthurm abfliessende Schwefelsäure direct verkäuflich ist, so weit sie nicht wieder für den Gay-Lussacthurm gebraucht wird.

Kammersäure.

Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird aber in den Kammern gewonnen, wo sie sich in ziemlich verdünntem Zustande (62 bis 70 Procent H_2SO_4) niederschlägt, weil durch Zuführung von Dampfstrahlen in den Kammern Schwefeltrioxyd und Nitrosulfonsäure, NO_2-SO_3H, zersetzt werden müssen. Diese Kammersäure fliesst zum Zwecke der Concentration (so weit hierzu der Gloverthurm nicht ausreicht) zuerst durch ein System erhitzter flacher Bleipfannen, dann durch geschlossene Kessel aus Platin [1]), welche auf directem Feuer stehen. Die hier abfliessende Säure enthält 93 bis 94 Procent H_2SO_4 und stellt die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure des Handels dar.

Concentrirte Schwefelsäure des Handels.

Theorie des Bleikammerprocesses.

Welche chemischen Processe sich in den Bleikammern vollziehen, ist nicht mit voller Sicherheit bekannt. Das Endproduct ist freilich leicht fassbar; aber zweifellos treten Zwischenproducte auf, welche complicirterer Natur sind und in deren Zusammensetzung der Stickstoff der Salpetersäure mit eingeht. Nach Lunge ist das wesentlichste Zwischenproduct die Nitrosulfonsäure, NO_2-SO_3H; und als Sauerstoffüberträger dient die salpetrige Säure:

$$2SO_2 + 2HNO_2 + O_2 = 2NO_2-SO_3H\ ,$$
$$NO_2-SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2\ .$$

Nach Raschig tritt dagegen die Dihydroxylaminsulfonsäure, $(NO)_2N-SO_3H$ (S. 286), als wesentliches Zwischenproduct, und Stickoxyd als Sauerstoffüberträger auf; die salpetrige Säure reagirt in ihrer Trihydroxylform, $N(OH)_3$:

$$N(OH)_3 + H-SO_3H = (HO)_2N-SO_3H + H_2O\ ;$$
$$(HO)_2N-SO_3H + N(OH)_3 = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O\ ;$$
$$4NO + 6H_2O + O_2 = 4N(OH)_3\ .$$

Bleikammerkrystalle.

Als Stütze der Theorie von Lunge kann angeführt werden, dass sich, freilich nicht bei normalem Betriebe, wohl aber, wenn es in den Bleikammern an Wasser fehlt, Bleikammerkrystalle von oft sehr beträchtlicher Grösse bilden, die in der That nach der Formel einer Nitrosulfonsäure, NO_2-SO_3H, zusammengesetzt sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige Säure oder in Stickstoffdioxyd. Eine Störung des Betriebes kann auch durch Bildung von Stickoxydul eintreten (vergl. Hydroxylaminsulfonsäure); die soweit reducirte Salpetersäure ist für den Betrieb verloren.

Reindarstellung.

Zur weiteren Concentration kann man die concentrirte Schwefelsäure in Platinapparaten bis auf 98 Procent H_2SO_4 (von 95 bis 98 Procent auch in Gusseisen) concentriren oder destilliren. Monohydrat, H_2SO_4, erhält man aus mindenstens 97 procentiger Säure durch Ausfrieren und Centrifugiren.

Eigenschaften.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere, ölige, geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe

[1]) Mitunter wird die Concentration auch in Glasretorten vorgenommen.

eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillirbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich + 338° C., und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Procent Schwefelsäure überdestillirt. Aus diesem Verhalten folgt, dass die Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Dissociation in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet, die bei Siedehitze vollständig wird. Beim Abkühlen aber verdichten sich beide Molecüle wieder zu Schwefelsäure. Auch in den starren Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige, sechsseitige Prismen dar. Die concentrirte Säure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal starr gewordene Säure schmilzt dann erst bei 10,5° C. Einmal geschmolzen, bleibt sie auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10,5° C. steigt.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

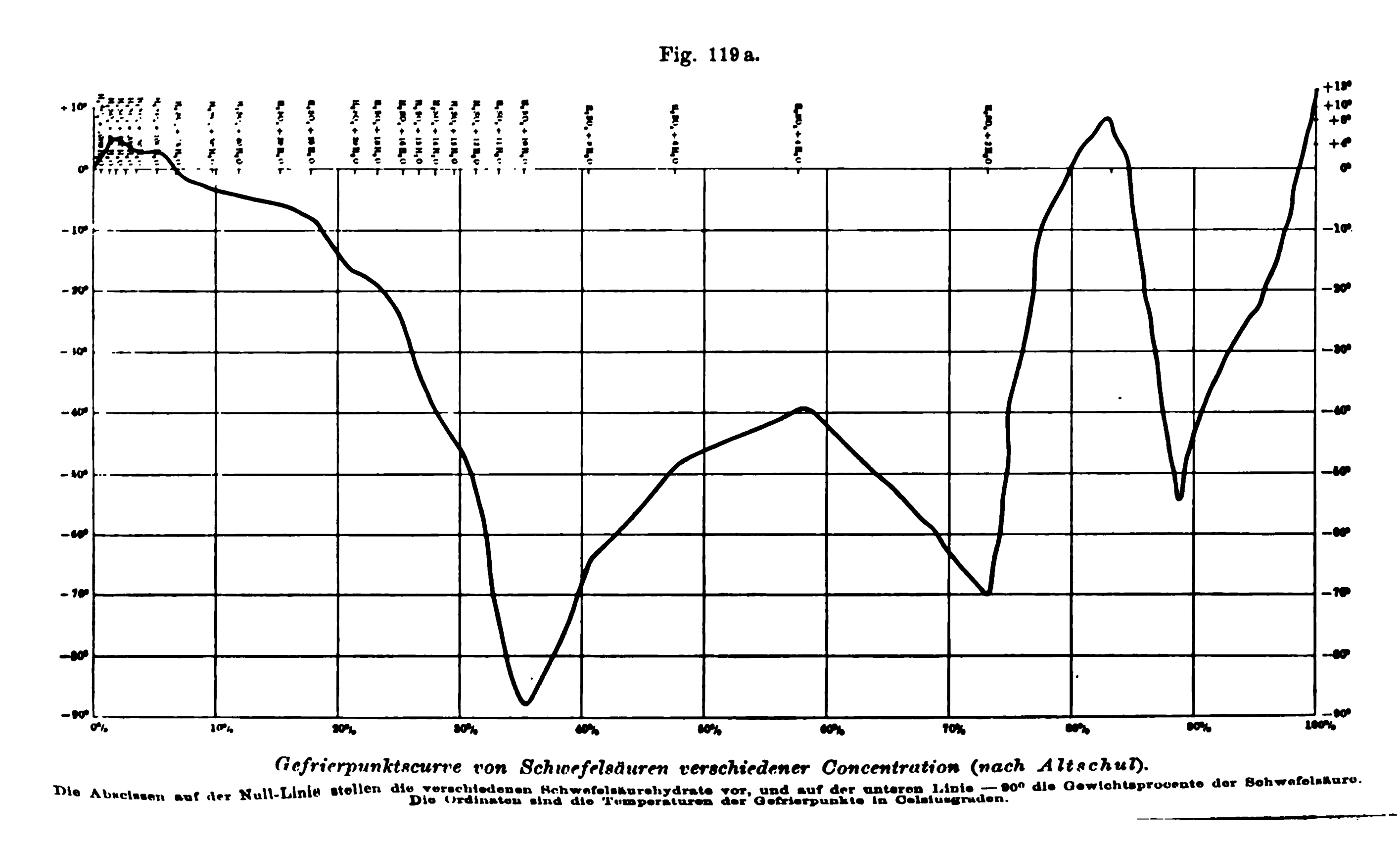
Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser zu absorbiren. In der That ist diese Neigung so gross, dass sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässeriger wird, und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, wenn sie, mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. sie werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere organische Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträcht-

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen.

Daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Fig. 119 a.



Gefrierpunktscurve von Schwefelsäuren verschiedener Concentration (nach Altschul).

Die Abscissen auf der Null-Linie stellen die verschiedenen Schwefelsäurehydrate vor, und auf der unteren Linie — 90° die Gewichtsprocente der Schwefelsäure. Die Ordinaten sind die Temperaturen der Gefrierpunkte in Celsiusgraden.

rhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis ıfkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es halb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem ren in das Wasser zu giessen, wobei die Erhitzung nicht so h stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das n solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der na der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, n sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau Raumtheile Schwefelsäure und Wasser mengt, und das Gemisch ie ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $^{29}/_{1000}$, oder, selbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser t, geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1 Raumtheile.

Sie mischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Contraction des Volumens des Gemisches.

he von Schwefelsäure und Wasser heissen im Allgemeinen **verdünnte Schwefelsäure**, allein viele Erscheinungen weisen darauf ss es verschiedene **Hydrate** der Schwefelsäure giebt, in denen sser nach festem Verhältnis mit der Säure verbunden ist. Es s namentlich aus dem sehr auffälligen Verhalten hervor, welches nte Schwefelsäuren beim Abkühlen zeigen. Je nach grösserem ringerem Wassergehalte beobachtet man mitunter hohe, bei ı Concentrationen wieder sehr tief liegende Schmelzpunkte. In 119 a sind diese verschiedenen Schmelzpunkte zu einer Gefriercurve zusammengestellt. Durch Vermischung der Schwefelsäure sser sinkt der Siedepunkt und vermindert sich das specifische t der Säure. In nachfolgender Tabelle sind einige Concentravon Schwefelsäure mit ihren specifischen Gewichten verzeichnet:

Verdünnte Schwefelsäure.

m $)_4$ iter	Gewichtsprocente H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Gramm H_2SO_4 in 1 Liter	Gewichtsprocente H_2SO_4	Specifisches Gewicht
4	92,2	1,834	201	17,88	1,129
0	84,48	1,777	171	15,36	1,109
5	83,0	1,765	154	14,00	1,100
1	80,5	1,739	132	11,98	1,084
3	78,0	1,710	105	9,82	1,067
2	74,85	1,673	59	5,7	1,036
8	35,25	1,268	35	3,5	1,020
6	33,12	1,251	19	1,9	1,007
8	30,1	1,224	14	1,4	1,005
1	28,2	1,208	11	1,1	1,004
1	25,39	1,187	9	0,9	1,003
0	20,87	1,152	5	0,54	1,002

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, sie ist zweibasisch.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus (vergl. S. 173).

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Atome Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure, und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Atome Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt werden; sie ist eine zweibasische Säure.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure der Sauerstoff theilweise oder ganz entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, in Schwefeldioxyd verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden schwefelsaure Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu Schwefeldioxyd reducirt; Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Auch durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Schwefelsäure, und zwar zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man nämlich auf Zink und Wasser concentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

Prüfung, Versand und Verwendung der Schwefelsäure.

Die käufliche Schwefelsäure pflegt Blei, Stickstoff und Arsen zu enthalten; auch ist sie häufig durch Eisen oder organische Substanz, selten durch Selen gefärbt. Ihren Gehalt erkennt man durch Titriren oder aus dem specifischen Gewichte.

Specifische Gewichte höchst concentrirter Schwefelsäure bei 15° (Lunge und Naef).

Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht
90	1,8185	94	1,8372	98	1,8412
90,20	1,8195	94,84	1,8387	98,39	1,8406
91	1,8241	95	1,8390	98,66	1,8409
91,48	1,8271	95,97	1,8406	99	1,8403
92	1,8294	96	1,8406	99,47	1,8395
92,83	1,8334	97	1,8410	100,00	1,8384
93	1,8339	97,70	1,8413		

Die concentrirte Schwefelsäure kommt in eisernen Fässern ode Bassinwagen in den Handel; die Hauptmenge der producirten Schwefel

säure wird aber an Ort und Stelle gleich wieder weiter verarbeitet. Sie dient in der Soda-, Sulfat-, Chlor-, Superphospatfabrikation, ferner in der Industrie der Thonerdesalze und des Stärkezuckers, in der Fabrikation der Salpetersäure und der Nitroproducte, in der Farbentechnik und in der Sprengstoffindustrie als wichtiges Ausgangs- oder Hülfsmaterial.

Pyroschwefelsäure, rauchende Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit Schwefeltrioxyd in jedem Verhältnis. Dabei bilden sich ein ganze Reihe von Verbindungen, welche sich durch ihre theils höher, theils niedriger liegenden Schmelzpunkte unterscheiden und alle die Eigenschaft gemeinsam haben, beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abzugeben und sich dabei in gewöhnliche Schwefelsäure zu verwandeln. Die bekannteste dieser Verbindungen ist die Pyroschwefelsäure, $(OH)SO_2{-}O{-}SO_2(OH)$, welche beim Vermischen gleicher Molecüle Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd entsteht, in grossen Prismen krystallisirt und bei + 35° schmilzt. Sie führt ihren Namen (vom griechischen πῦρ, *pyr*, das Feuer) daher, dass ihre Alkalisalze sich beim Erhitzen der Alkalidisulfate bis zur eben beginnenden Rothgluth bilden:

$$2\,KHSO_4 \;=\; K_2S_2O_7 + H_2O$$ [1].

Die rauchende Schwefelsäure oder das „Oleum" des Handels ist eine Mischung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelsäure nach schwankenden Verhältnissen. Wie bereits bemerkt (S. 262), ist ein hochprocentiges Oleum von 80 Procent SO_3, wie es neuerdings im Handel zu haben ist, nicht nur der Frachtersparnis wegen, sondern auch seiner physikalischen Eigenschaften wegen vorzuziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

Lediglich ein historisches Interesse hat gegenwärtig das Nordhäuser Vitriolöl, eine schwach rauchende Schwefelsäure von 10 Procent oder höchstens 20 Procent Anhydridgehalt, welche in der Technik früherer Jahrhunderte eine wichtige Rolle spielte. Sie wurde durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd (an der Luft oxydirtem und in der Wärme entwässertem Eisenvitriol) zuerst in Mitteldeutschland, z. B. von dem Erfurter Benedictinermönch Basilius Valentinus (ums Jahr 1450) dargestellt; später ging die Hauptfabrikation nach Böhmen über. Bernhardt hat im Jahre 1755 die Reindarstellung des von Basilius Valentinus zuerst beobachteten Schwefeltrioxydes aus rauchender Schwefelsäure genauer beschrieben. Seit den Arbeiten von Cl. Winkler 1875 ist Schwefeltrioxyd Handelsproduct. Eine wasserhaltige Schwefelsäure war schon im Alterthume bekannt; der arabische Naturforscher Geber in Sevilla (Ende des achten Jahrhunderts) stellte Schwefelsäure (und Pyroschwefelsäure) aus gebranntem Alaun durch Destillation dar; Basilius Valentinus durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Salpeter, Angelus Sala 1613 durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Wasserdampf und überschüssigem Luftsauerstoff. Die ersten Fabriken für Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel nach dem Blei-

Historisches über Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd.

[1]) Bei der der Schwefelsäure analog zusammengesetzten und in vieler Hinsicht ähnlichen Chromsäure vollzieht sich diese Wasserabspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

kammerverfahren wurden in der Mitte des 18. Jahrhunderts gegründet. Der 1827 construirte Gay-Lussacthurm wird seit 1835, der Gloverthurm seit 1859 angewendet.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

Synonyma: Dithionige Säure; unterschweflige Säure.

Moleculargewicht $H_2S_2O_3 = 113{,}30$.

Bildung.

Die Salze der Thioschwefelsäure (Thiosulfate) entstehen bei der Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Alkalisulfit und Alkalisulfid:

$$Na_2SO_3 + Na_2S + 2\,J = Na_2S_2O_3 + 2\,NaJ,$$

sie bilden sich ferner beim Kochen von Sulfiten mit Schwefel und bei der langsamen Oxydation von Alkalisulfiden durch den Luftsauerstoff. Gerade ebenso, wie die schweflige Säure durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in Schwefelsäure übergeht, so verwandelt sie sich durch Aufnahme und Addition eines Atoms Schwefel in Thioschwefelsäure.

Darstellung.

Die freie Thioschwefelsäure lässt sich nur in verdünnter wässeriger Lösung darstellen und ist auch unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten haltbar. Ihre Salze besitzen dagegen eine grosse Krystallisationskraft und bemerkenswerthe Beständigkeit; das Natriumsalz, welches als Antichlor technische Verwendung in der Bleicherei und als Fixirsalz in der Photographie findet, stellt man aus den Rückständen der Leblancsodafabrikation her (vergl. bei Natrium).

Eigenschaften.

Alle Lösungen thioschwefelsaurer Salze besitzen die Eigenschaft, die in reinem Wasser unlöslichen Verbindungen des Silbers mit den Halogenen leicht aufzulösen. Diese Eigenschaft benutzt man allgemein beim Fixiren der Lichtbilder. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Thiosulfate ist ihre grosse Reactionsfähigkeit gegen die Halogene, welche selbst in verdünntesten Lösungen der Thioschwefelsäure sofort ein Wasserstoffatom entziehen, wobei die hinterbleibenden Reste sich zu Tetrathionsäure vereinigen (vergl. S. 258 und unten bei Chlor). Mit nicht allzu verdünnten Mineralsäuren zersetzen sich die Thiosulfate sofort unter Aufbrausen, indem die frei werdende Thioschwefelsäure sich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser spaltet. Weniger concentrirte Thiosulfatlösungen bleiben aber auf Zugabe der Säure einige Momente ganz klar, erst dann beginnt die Trübung und Schwefelabscheidung, welche die nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O$$

verlaufende Spaltung der Thioschwefelsäure anzeigt.

Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure, Hexathionsäure.

Die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure lässt sich sehr leicht in der auf Seite 260 beschriebenen Weise erhalten, ebenso synthetisch durch Einwirkung von Jod auf 2 Molecüle Natriumsulfit:

$$\begin{matrix} NaSO_3Na \\ \\ NaSO_3Na \end{matrix} + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} SO_3Na \\ | \\ SO_3Na \end{matrix}.$$

Ebenso bildet sich Trithionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf eine Mischung von 1 Atom Natriumsulfit und 1 Atom Thiosulfat, Tetrathionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 2 Molecüle Thiosulfat (vgl. vorige Seite), Pentathionsäure und Hexathionsäure durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiosulfat. Alle diese Säuren, über deren Constitution schon auf S. 257 gesprochen worden ist, sind im freien Zustande leicht zersetzlich; sie haben insofern ein gewisses praktisches Interesse, als sie sich beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung bilden.

Schwefelheptoxyd, S_2O_7, und Ueberschwefelsäure, HSO_4.

Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas bildet sich Schwefelheptoxyd, S_2O_7, als klein krystallinische, niedrig schmelzende, leicht veränderliche Substanz, welche stark oxydirende Wirkungen äussert. Das entsprechende Hydrat, die einbasische[1]) Ueberschwefelsäure, HSO_4, hat dadurch eine gewisse Bedeutung erlangt, dass sie in den üblichen elektrischen Bleisammlern (Accumulatoren) durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die diese Apparate füllende, mässig concentrirte Schwefelsäure auftritt. Ihre Salze, die Persulfate, sind meist ausserordentlich leicht löslich (z. B. das Baryumsalz und das zerfliessliche Bleisalz). Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz krystallisiren gut, sind leicht mit Hülfe des elektrischen Stromes darzustellen und kommen als Oxydationsmittel in den Handel.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

Experimente mit Schwefel.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Darstellung der Schwefelblumen. Wird der Schwefel in der kleinen Retorte (Figur 120, a. f. S.) bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einer Porcellankelle und lässt sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstösst man diese mit einem Glasstabe, und lässt den noch flüssigen Schwefel so voll-

[1]) Die complicirtere Formel $H_2S_2O_8$, welche von einigen Autoren vorgezogen wird, erscheint noch nicht genügend begründet.

ständig wie möglich abfliessen. Nach dem Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Gefässes mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 4. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung in einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Die zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte (Figur 121) wird zum Kochen erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, in dünnem Strahle ausfliessend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäss gelangt. Unter dem Wasser bildet er kugelig-traubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einem dünnwandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann

Fig. 120. Fig. 121.



Destillation von Schwefel.

zusammengeballtes unechtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem eisernen Löffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwickelung und mit so starker Hitze, dass zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und als Schwefeleisen abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf ferrum limatum (sehr fein vertheiltes Eisen), so zeigt sich eine helle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub in allen Theilen des Kölbchens anhaftet, so dass das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.

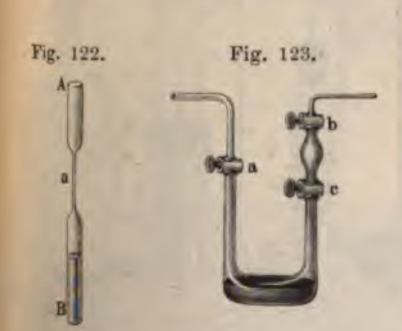
Aufbewahrung des flüssigen Schwefeldioxydes.

Will man flüssiges Schwefeldioxyd in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Figur 122 versinnlicht. Der obere Theil A dieser Röhre dient als Trichter. Der erste, in die Röhre B gelangende Tropfen verwandelt sich in Dampf und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe des Schwefeldioxydes und es füllt sich der leere Raum mit flüssigem Schwefeldioxyd an. Wen[illegible] zu

$^{3}/_{4}$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohre bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Ein sehr bequemer Apparat zur Condensation des Schwefeldioxydes und zum Experimentiren damit ist der in Figur 123 abgebildete. Der Apparat ist inclusive der Hähne ganz aus Glas gefertigt. Hat sich in der in einer Kältemischung stehenden, und die Röhre *h* in der Figur 121 vertretenden Vorrichtung eine genügende Menge Schwefeldioxydgas condensirt, so werden die Hähne sämmtlich geschlossen, und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit dem flüssigen Schwefeldioxyd experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* einen Antheil des Schwefeldioxydes ausströmen; hierauf wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Sehr gut eignet sich der Apparat auch, um die Verdunstungskälte des flüssigen Schwefeldioxydes zu zeigen. Zu diesem Zwecke befestigt man an der Mündung der Hähne *a* und *b* mittelst eines Kautschukrohres rechtwinklig gebogene Glasröhren, deren längere Schenkel man etwa 30 cm tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen lässt, und öffnet alle Hähne. Das verdunstende Schwefel-

Fig. 122. Fig. 123.



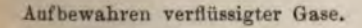

Aufbewahren verflüssigter Gase.

Fig. 124.


Schwefeldioxyd bleicht die Farben der Blumen.

dioxyd wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch flüssige Theil sich so stark abkühlt, dass der Apparat sich äusserlich vollkommen beeist (Wöhler). Es dauert übrigens ziemlich lange, bis die Bereifung auf einige Entfernung hin sichtbar wird. Auch mittelst der in Figur 122 abgebildeten Röhre, die zu diesem Versuche etwa 30 cm lang und 15 mm weit zu wählen ist, lässt sich, freilich nicht so bequem, der Versuch ausführen. Ist sie mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllt und zu einer langen Spitze bei *a* zugeschmolzen, so fügt man daran mittelst einer Kautschukröhre luftdicht eine rechtwinklige, in Wasser zu tauchende Glasröhre und bricht, nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Kautschukrohre ab.

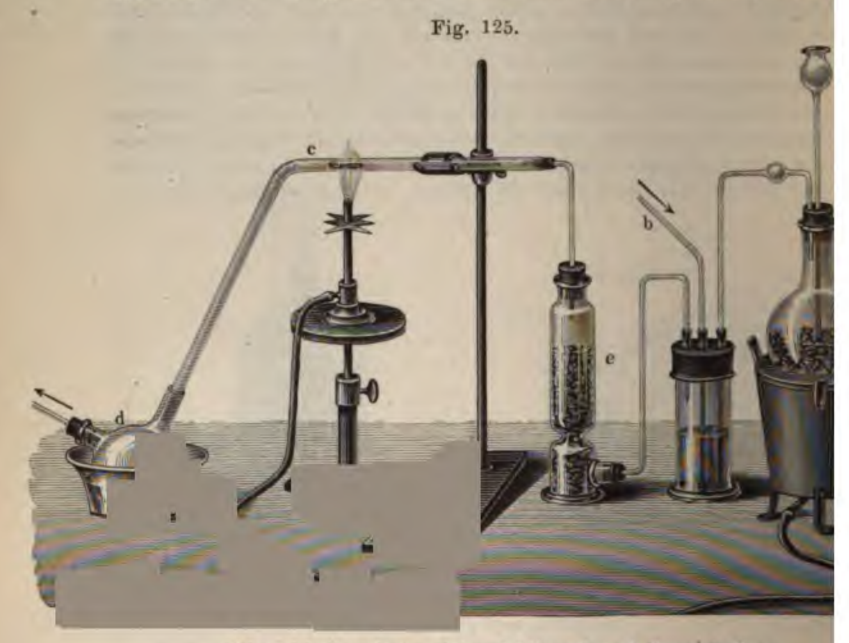
Die Eigenschaften des Schwefeldioxydes erläuternde, wichtigere Experimente sind etwa folgende:

Experimente mit Schwefeldioxyd.

1. Brennende Körper erlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse, auf einem Glasteller stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel, und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an und stürzt die Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden

alsbald vollkommen weiss. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 124 (a.
3. Das flüssige Schwefeldioxyd siedet bei Aufhebung des in zugeschmol
Röhren auf ihm lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene
einer mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllten und vorher in einer
mischung abgekühlten Röhre ab, wobei dasselbe sogleich in lebhaftes
geräth. 4. Das Schwefeldioxyd wirkt als Reductionsmittel. Man sc
etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumige
trockenem, reinem Schwefeldioxydgase gefüllten Glascylinder. Das
hyperoxyd wird augenblicklich weiss und hierauf glühend, inden

Fig. 125.



Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas.

schwefelsaures Blei bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen s
darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuperoxyd anwenden, sonder
muss es sich auf folgende Weise darstellen: Man versetzt eine Lösu
essigsaurem Blei mit Natronlauge, und leitet in die milchige trübe M
lange Chlorgas, bis alles Blei als dunkelbraunes Superoxyd gefällt ist, w
abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 190 g krystallisirte
zucker nimmt man 500 ccm 20procentige Natronlauge. Auch kann
diesen Versuch in etwas modificirter Form ausführen, indem man so
getrocknetes Schwefeldioxyd über das in einer Kugelröhre befindliche nö
falls erwärmte Superoxyd leitet.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch vorsichtige Destillation von Nordhäuser Vitriolöl,

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen,
darin, dass man gutes, stark rauchendes Oleum (Nordhäuser Vitriolöl) i
Retorte vorsichtig und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, er
und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem
sehr kurzen Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes g
gepassten und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschl— na

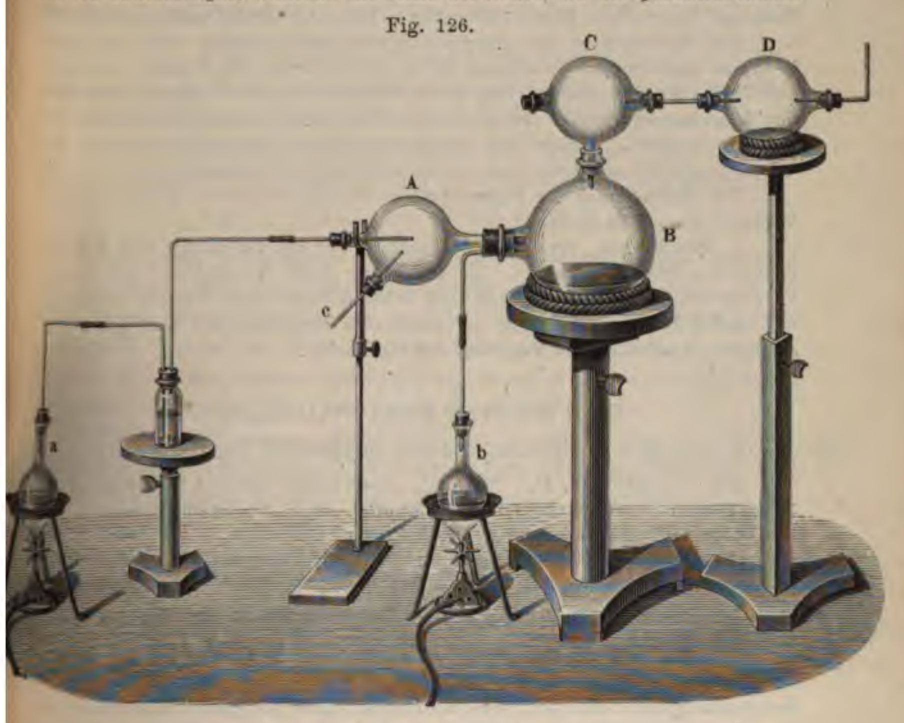
vollkommen trockenen, von einer Kältemischung umgebenen Glasgefässe verdichtet.

Ein anderer, sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von trockenem Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgase.

durch Einwirkung von Platinschwamm auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgas.

Man leitet durch eine mit platinirtem Asbest zum Theil gefüllte, starke Glasröhre, Figur 125, ein Gemenge von getrocknetem Schwefeldioxydgase und von Sauerstoffgas, während die Stelle der Röhre, wo der platinirte Asbest

Fig. 126.



Princip des Bleikammerprocesses.

liegt, mässig erwärmt wird. An die Glasröhre ist eine gekühlte Vorlage angelegt, in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Platinirten Asbest bereitet man sich, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Platinchlorid durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls concentrirte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, lässt die eingesaugte Flüssigkeit völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Darstellung der Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die **Bereitung der Kammersäure** lässt sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen veranschaulichen, und zwar dient dazu zweckmässig der in Figur 126 abgebildete Apparat.

In den Ballon *A* leitet man aus *a* entwickeltes Schwefeldioxydgas, und durch *c* mittelst eines Blasebalges oder mittelst eines Luftgasometers von Zeit zu Zeit Luft. Der Ballon *B* enthält etwas rauchende Salpetersäure, und während des Versuches wird in *b* entwickelter Wasserdampf in denselben geleitet; *B* repräsentirt die eine, *C* und *D* die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Wenn es in *B* und *C* an Wasser fehlt, so bedecken sich die Wände der Ballons allmählich mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen oder nadelförmigen Krystallen: Bleikammerkrystalle (Nitrosulfonsäure, vgl. S. 266).

Zur Erläuterung des ganzen, sowohl theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt, und deshalb zur Bildung der Bleikammerkrystalle kommt, also anfänglich keinen Wasserdampf aus *b* zu entwickeln. Haben sich die Krystalle gebildet und man leitet nun Wasserdampf ein, so sieht man sie sich unter Aufbrausen zersetzen.

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab und misst nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches.

Schwefelwasserstoff, H_2S.

Synonyma: Hydrothionsäure; sulphuretted hydrogen (engl.).

Moleculargewicht: $H_2S = 33{,}83$. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) 16,9; Dichte (Luft = 1) 1,18; Siedepunkt — 61,8°; Schmelzpunkt — 85°. Procentische Zusammensetzung: 94,08 Procent Schwefel, 5,92 Procent Wasserstoff; volumetrische Zusammensetzung: 100 ccm wiegen 0,1526 g und enthalten 100 ccm Wasserstoffgas und 0,1436 g Schwefel.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in Gasquellen (Aschersleben, Leopoldshall) sowie in Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland und von Bagnères Barèges, Eaux Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulnis übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas sehr giftig ist, so erklärt es sich hieraus, warum Bergleute in Salzbergwerken und Arbeiter, welche Gruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getödtet zu werden, ausgesetzt sind.

Bildung und Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselerde, leitet; ausserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff [illegible] zusammenkommen: so bei

der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink wird Schwefelwasserstoff gebildet. Die gewöhnlichste Methode, Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

ausgedrückt; als Product der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol, und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas, und zwar nach der Formelgleichung:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\,.$$

Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoffe beimischt. Man nimmt dann Schwefelbaryum und zersetzt es im Kipp'schen Apparate (S. 130 und 297) mit reiner Salzsäure.

Eigenschaften. Vollkommen farbloses, durchsichtiges, coërcibles Gas von höchst unangenehmem, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche und herbem, widerlichem Geschmacke. Es ist nicht athembar und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeathmet, als Gift. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels, unter geeigneten Bedingungen auch sämmtlicher Schwefel unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Lackmuspapier feucht in das Gas gebracht, wird davon geröthet. Wenn es einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit von 0,9 Volumgewicht, welche bei einer Kälte von -85° krystallinisch erstarrt, explosiv ist und bei Aufhebung des Druckes wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser. In Wasser ist es löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der

atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff derselben sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muss man Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten Flaschen vor Licht geschützt aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Schwefelwasserstoffwasser austreiben.

Zersetzungen des Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird er theilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Entweichen von salpetriger Säure. Auch durch Schwefeldioxyd wird es zersetzt, und zwar in sehr bemerkenswerther Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Dadurch wird Schwefeldioxyd zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt, in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa + 40° bis 50°, so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges einwerthiges Metall, so ist: $2M + H_2S = M_2S + H_2$. Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wasserstoffsulfides zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges einwerthiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung:

$$M_2O + H_2S = M_2S + H_2O.$$

Praktische Anwendung davon.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser und auch in Säuren

öslich sind, so fallen sie sogleich in Gestalt von Niederschlägen
n wässerigen und sauren Lösungen heraus, und da diese Nieder-
e oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet ebensowohl das
felwasserstoffgas, als auch die Auflösung desselben in Wasser:
chwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine aus-
nte Anwendung zur Erkennung, sowie zur Scheidung der Metall-
So wird Antimon dadurch orangeroth, Blei schwarz, Zink
Arsen gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann
n einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Blei-
durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche die
g annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit
felwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Blei-
getränkte Papierstreifen ein empfindliches Reagens auf Schwefel-
rstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssig-
ur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen
n Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Wasserstoffpersulfid.

äuert man Lösungen von Alkalipolysulfiden mit Salzsäure an,
lt ein schweres gelbes Oel nieder, welches beim Aufbewahren
lig in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt und daher zur
llung flüssigen Schwefelwasserstoffs Verwendung finden kann.
bei der technischen Darstellung des Schwefels aus Leblancsoda-
änden treten beim Ansäuern der Schwefellaugen mit Salzsäure
ter solche gelben Oele auf, welche erst allmählich in festen
fel übergehen, der dann die Tropfenform noch beibehält. Die
mensetzung dieser Oele ist nicht mit Sicherheit bekannt; da sie
nde sind, freien Schwefel aufzulösen, bietet bei ihrer grossen
zlichkeit die Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten. Es ist
wahrscheinlich, dass verschiedene Wasserstoffpolysulfide existiren.
asserstoffreicheren Oele dürften die Verbindung H_2S_2 enthalten;
chen stechend, wirken reizend auf die Schleimhaut des Auges
esitzen stark reducirende Eigenschaften.

Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs.

chwefelwasserstoff ist in ganz ausserordentlich hohem Grade
, und zwar gleichen die Wirkungen beim Einathmen des un-
nnten Gases den Erscheinungen des Blausäuretodes in ihrer
ichkeit. Pflanzen sind nicht so empfindlich gegen Schwefel-
rstoff wie Menschen und Thiere, leiden aber auch unter dauernder
rkung selbst sehr verdünnten Schwefelwasserstoffs erheblich.
ders verderblich ist der Schwefelwasserstoff selbst in grösster
nnung den Pflanzen dann, wenn sie mit eisenhaltiger Flugasche
ut sind, wobei sich dann auf den Blättern Schwefeleisen und
itriol bildet, der ätzend wirkt.

Chemische Technik und Experimente.

ie wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können
folgende Versuche erläutert werden:

Experimente mit Schwefelwasserstoff.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Span. 3. Es tödtet Thiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut röthlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Missfärbung an, und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereiteten) Schwefelwasserstoffgase gefüllte, etwa 1 Liter fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Stopfen, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine schwache Explosion unter Lichterscheinung, der Stopfen wird in die Höhe geworfen und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel

Fig. 127.



Bildung farbiger Schwefelmetalle.

überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht grösser wie oben angegeben wählt und den Stopfen nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden lässt sich durch das in Figur 127 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* oder aus dem Kipp'schen Apparate (Figur 134, S. 297) auf gewöhnliche Weise Schwefelwasserstoffgas, und leitet dasselbe durch die mit einander mittelst Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd (Brechweinstein), *D* eine salzsaure Lösung von arseniger Säure und *E* eine neutrale Lösung von Zinkoxyd, etwa Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother, in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleiacetatlösung getränkten Papier-

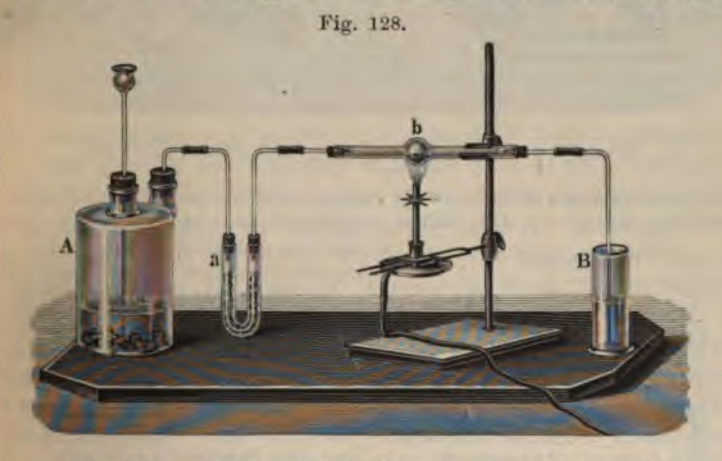
eifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoff-s enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasser-ff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Figur 128) aus *A* ent-ckeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in lcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelröhre ist mit einer itungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der eine ilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelröhre nicht erwärmt wird, eidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Er-zt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metal-hes Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab, und die Bleilösung wird warz gefärbt.

Die Wechselzersetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff t folgender Versuch:

Man leitet in den Ballon *A* (Figur 129, a. f. S.) zuerst Schwefelwasserstoff-welches man aus dem Apparate *C* in mässigem Strome durch die seitliche

Fig. 128.



Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff.

ibulatur in den Ballon treten lässt, sodann aus Quecksilber und Schwefel-ure in *B* entwickeltes Schwefeldioxydgas; die überschüssigen Gase leitet n durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugscanal. Sehr bald beginnt e Reaction, und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit chtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

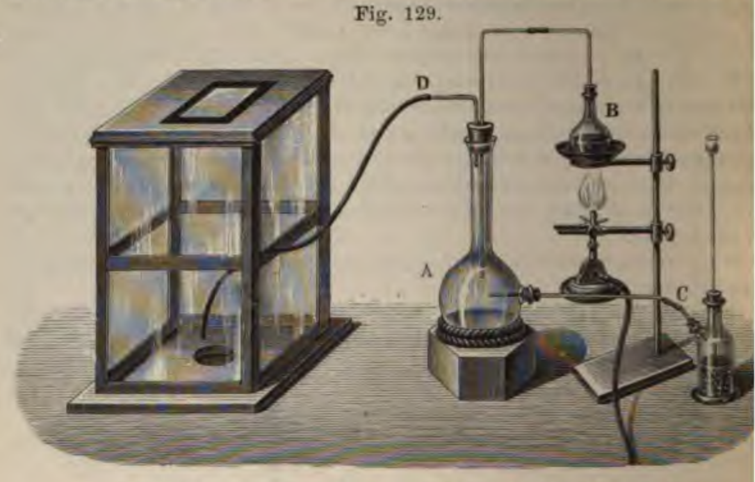
Darstellung des Wasserstoffpersulfids.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Theil Kalk und Theil Schwefel mit 16 Theilen Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf mal in die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Theilen rauchender lzsäure und 1 Theil Wasser; nach einer anderen Vorschrift schmilzt man Theile kohlensaures Kalium und 1 Theil Schwefel zusammen, löst die haltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt d giesst das Filtrat in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von ichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet n in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen Schnabel sich das sserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und t dasselbe abfliessen.

Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff aus Wasserstoffpersulfid.

Will man mittelst des Wasserstoffpersulfids flüssigen Schwefelwasserst[illegible] darstellen, so lässt man ersteren aus dem trichterförmigen Ende *a b* auf d[illegible]

Fig. 129.



Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd.

Boden eines starken Glasrohres *b c* fliessen, welches in der Figur 130 [illegible] sinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hier[illegible] bei *a* ab und überlässt das Ganze m[illegible] rere Wochen sich selbst. Allmähl[illegible] setzt sich Schwefel in durchsichti[illegible] Krystallen ab und es entwickelt [illegible] Schwefelwasserstoffgas, welches du[illegible] seinen eigenen Druck zusamm[illegible] gepresst und flüssig wird. Um es [illegible] abgesetzten Schwefel zu trennen, tau[illegible] man den Schenkel *b c* (Figur 130) [illegible] eine Kältemischung, wodurch [illegible] liquide Wasserstoffsulfid überdestil[illegible] und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, [illegible] wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Fig. 130.



Flüssiger Schwefelwasserstoff.

Erkennung und Bestimmung des Schwefels und de[illegible] Schwefelverbindungen.

Schwefelsäure und ihre Salze erkennt man daran, dass aus ih[illegible] Lösungen auf Zusatz von Baryumsalzen das in Wasser und in [illegible] dünnten Mineralsäuren unlösliche **Baryumsulfat** ausfällt, welc[illegible] geglüht und gewogen werden kann. Beim Schmelzen im Silbertie[illegible] mit reinem Aetznatron und Salpeter gehen sämmtliche Verbindun[illegible] des Schwefels in Sulfate über und können dann ebenso erkannt [illegible] bestimmt werden, wie die Salpetersäure. Schweflige Säure erke[illegible] man an der Wirkung auf Chlorsäure bei Gegenwart von Indigolös[illegible]

vgl. unten bei Chlor), und bestimmt sie durch Eingiessen in überschüssige Jodlösung und Zurücktitriren des restirenden Jods mit Thiosulfat. Schwefelwasserstoff erkennt man in kleinsten Mengen durch die Bildung von Methylenblau beim Zusammenbringen mit einer Spur p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid in verdünnt salzsaurer Lösung (Prüfung von Trinkwasser auf Schwefelwasserstoff). Zu seiner Bestimmung destillirt man ihn nach dem Ansäuern ab, fängt ihn in Wasserstoffsuperoxyd auf und ermittelt die Menge der hier gebildeten Schwefelsäure.

Methylenblaureaction.

Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff.

Stickstofftetrasulfid.

Einen Schwefelstickstoff oder ein Nitrid des Schwefels der Formel N_4S_4 erhält man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefelchlorid (siehe bei Chlor) in 12 procentiger Benzollösung; der dicke Niederschlag wird getrocknet, mit Wasser ausgewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das Stickstofftetrasulfid krystallisirt in orangerothen Nadeln, schmilzt bei 178° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Da es auch durch Stoss sehr leicht explodirt, bewahrt man es am besten in Pappschachteln auf. Das Moleculargewicht $N_4S_4 = 183{,}08$ wird sowohl durch Gefrierpunktserniedrigung als auch durch die Siedepunktserhöhung der Lösungen erhärtet. In chemischer Hinsicht hat dieser Schwefelstickstoff einige Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen.

Stickstoffpentasulfid.

Bei der Zersetzung des Stickstofftetrasulfids bildet sich Stickstoffpentasulfid, $N_2S_5 = 187{,}3$, ein überaus schwefelreicher Körper (85,12 Procent S). Zur Darstellung des Pentasulfids erhitzt man Stickstofftetrasulfid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, im geschlossenen Rohre auf 100° und trennt das beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende rothe Oel von dem abgeschiedenen Schwefel durch Aufnehmen mit Aether. Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrothe, in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,901 bei 18°, benetzt Glas nicht, ist ziemlich leicht beweglich und ist nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Die in der Kältemischung entstehenden jodähnlichen Krystalle schmelzen bei + 10° bis + 11°. Der Geruch erinnert an den des Jods, ist jedoch sehr süsslich; es greift die Schleimhäute ziemlich stark an; auf die Zunge gebracht, löst es anfangs keine Geschmacksempfindung aus, doch stellt sich bald heftiges Brennen ein. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber löslich; Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8 bis 12 Procent, Aether bis 3 Procent auf. In reinem Zustande ist der Körper leicht zersetzlich (in Schwefel und N_4S_4), in Lösung kann er aber, vor Licht geschützt, Monate lang unversehrt aufbewahrt werden. Versetzt man

die alkoholische Lösung mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt die Flüssigkeit sich augenblicklich intensiv violettroth, indem sich ein unbeständiges Alkalisulfonitrat bildet.

Sulfonsäuren des Ammoniaks.

Werden die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch den Schwefelsäurerest $-SO_3H$ ersetzt, so erhalten wir die Amidosulfonsäure, die Imidosulfonsäure und die Nitrilsulfonsäure:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$$

Ammoniak — Amidosulfonsäure — Imidosulfonsäure — Nitrilsulfonsäure.

Die Amidosulfonsäure entsteht aus Schwefeltrioxyd durch Addition von Ammoniakgas, lässt sich aber viel bequemer erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd sättigt, wobei direct freie Amidosulfonsäure auskrystallisirt. Sie bildet farblose, rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen. Die beiden anderen genannten Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, da sie mit Wasser in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure zerfallen. Die Imidosulfonsäure entsteht als Ammoniaksalz, wenn man Ammoniakgas mit Chlorsulfonsäure, $Cl-SO_3H$, sulfurirt; die Nitrilsulfonsäure ist das Endproduct der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure.

Oxysulfonsäuren des Stickstoffs.

Denken wir uns nämlich die salpetrige Säure in ihrer wasserhaltigen Form als Trihydroxylverbindung des dreiwerthigen Stickstoffs, so kann sie offenbar mit drei Molecülen schwefliger Säure, $H-SO_3H$, unter Wasserabspaltung so reagiren, dass Schwefel mit Stickstoff in directe Bindung tritt. Das Endproduct dieser Reaction ist die Trisulfonsäure des Stickstoffs, welche eben als Nitrilsulfonsäure bezeichnet wird. Als Zwischenproducte treten Oxysulfonsäuren des Stickstoffs auf:

$$N\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}SO_3H\\OH\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$$

salpetrige Säure — Dihydroxylaminsulfonsäure — Hydroxylamindisulfonsäure — Nitrilsulfonsäure.

Die Hydroxylamindisulfonsäure geht durch Einwirkung von Mineralsäuren, verdünnten Mineralsäuren zuerst in Hydroxylaminmonosulfosäure, dann in Hydroxylamin (S. 224) über:

$$N(OH)(SO_3H)_2 + H_2O = NH(OH)SO_3H + H_2SO_4\,,$$
$$NH(OH)SO_3H + H_2O = NH_2(OH) + H_2SO_4\,.$$

Diese Reactionen benutzt man zur Darstellung von Hydroxylaminsulfat (S. 225). Man lässt eine concentrirte Natriumnitritlösung auf Natriumdisulfit einwirken und zersetzt die entstandenen hydroxylaminsulfonsauren Salze durch Erhitzen mit Wasser auf 130° in geschlossenen Gefässen (Autoclaven). Auch noch sauerstoffreichere Sulfon-

säuren des Stickstoffs, Nitrososulfonsäuren und Nitrosulfonsäuren sind bekannt (vgl. S. 266).

Amide der Schwefelsäure.

Die Amidosulfonsäure, H_2N-SO_3H, lässt sich auch auffassen als eine Schwefelsäure, in welcher eines der beiden Hydroxyle durch Amid, den einwerthigen Rest $-NH_2$, ersetzt ist. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch Amid, so erhält man das Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$. Sulfamid bildet grosse, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 81°, besitzt schwach saure Eigenschaften und wird durch Alkalien in Salze der Amidosulfonsäure umgewandelt, indem sich Ammoniak abspaltet. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch ein Imid =NH, so erhält man das Sulfimid, $SO_2{=}NH$, welches durch seine in Wasser schwer lösliche, in langen Nadeln krystallisirende Silberverbindung, SO_2NAg, ausgezeichnet ist. Sulfamid und Sulfimid bilden sich beide neben einander, wenn Ammoniak auf das Chlorid der Schwefelsäure (Sulfurylchlorid) einwirkt.

Selen.

Zeichen Se. Atomgewicht 78,4. Specifisches Gewicht 4,8. Schmelzpunkt 217°, Siedepunkt 680°.

Vorkommen.

Das Selen kommt zwar recht verbreitet, aber doch nirgends in reichlichen Mengen vor; es gehört daher zu den selteneren Elementen. Es findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei; mit Kupfer und Silber als Eukairit und Berzelianit; im Crookesit mit Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Schwefelsäure erklärt.

Darstellung.

Zur Darstellung des Selens geht man meist von dem in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken sich absetzenden Schlamme aus. Enthalten nämlich die zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten Kiese Selen, so sammelt sich dieses in dem Kammerschlamme an. Man wäscht solchen Schlamm aus und behandelt ihn auf dem Wasserbade mit concentrirter Cyankaliumlösung, bis er seine röthliche Farbe verloren hat. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das Selen in kirschrothen Flocken. Zur Reinigung oxydirt man es mit Salpetersäure, sublimirt das beim Verdampfen hinterbleibende Selendioxyd und reducirt es durch wässerige schweflige Säure. Man filtrirt das flockige rothe Selen ab und erhitzt es einige Zeit auf 100°, wobei es plötzlich unter spontaner Erhitzung (die Temperatur steigt bei nicht zu kleinen Mengen bis 217°) in bläulichgraues, krystallinisches Selen übergeht.

Eigenschaften.

Das Selen kommt, wie der Schwefel, in verschiedenen Modificationen vor, welche sich in ihrem Aussehen und in ihren physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Das bläulichgraue, kry-

stallinische Selen, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, hat eine grobkörnig krystallinische Structur und gleicht im Aussehen einem Halbmetalle. Es krystallisirt hexagonal rhomboëdrisch und leitet die Elektricität, und zwar im Lichte ausserordentlich viel besser, als im Dunkeln. Bringt man ein in einen Stromkreis eingeschaltetes Stück Selen in das directe Sonnenlicht, so vergrössert sich sein Leitungsvermögen sofort auf das Zehnfache; beim Aufhören der Belichtung wird der Widerstand sehr rasch wieder der ursprüngliche. Das specifische Gewicht dieses Selens, welches man wegen seiner (wenngleich bedingten) Leitfähigkeit und wegen seiner Unlöslichkeit in den für Schwefel und andere Metalloide üblichen Lösungsmitteln als „metallisches Selen" bezeichnet, ist 4,8, sein Schmelzpunkt 217°. Bei 680° siedet das Selen und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher in der Nähe des Siedepunktes sehr schwer ist, beim weiteren Erhitzen sich stark ausdehnt und von 900 bis 1800° der Formel Se_2 entspricht. Dieser Dampf enthält also je zwei, bei niederer Temperatur sogar noch mehr Selenatome zu einem grösseren Molecüle vereinigt; beim raschen Abkühlen geht er denn auch nicht in „metallisches Selen" über, sondern bildet eine amorphe Modification von niedrigerem specifischen Gewichte, welche, ebenso wie die rothen Selenflocken, in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und sich daraus in kleinen dunkelrothen Krystallen abscheidet, die mit monoklinem Schwefel isomorph sind und ein specifisches Gewicht 4,5 zeigen. Das amorphe und das monokline Selen leiten den elektrischen Strom nicht.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

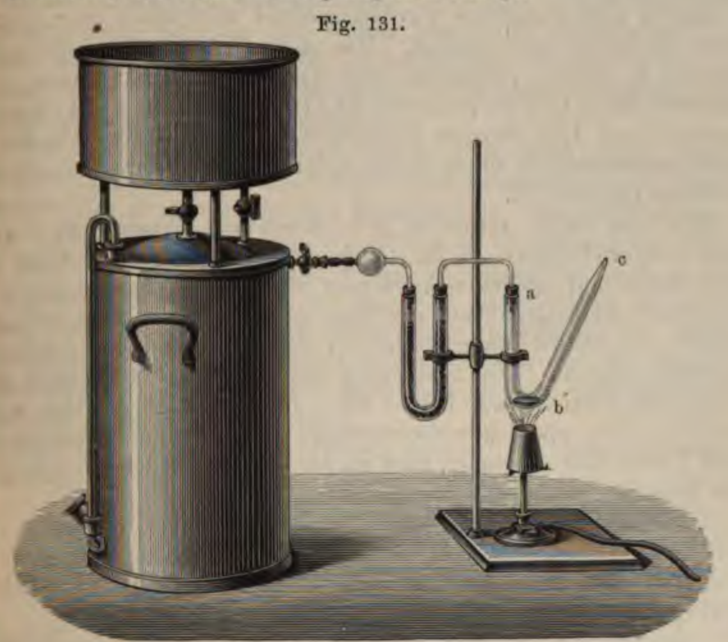
In seinen Verbindungen zeigt das Selen ebenso wie im freien Zustande eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Schwefel: man kennt das dem Schwefeldioxyd entsprechende Selendioxyd, SeO_2, die der schwefligen Säure entsprechende selenige Säure, H_2SeO_3, die der Schwefelsäure analoge Selensäure, H_2SeO_4, und den dem Schwefelwasserstoff äusserst ähnlichen Selenwasserstoff, H_2Se. Alle diese Verbindungen haben mit den entsprechenden Schwefelverbindungen so ausserordentlich viel Gemeinsames, dass wir im Folgenden nur ganz kurz diejenigen Eigenschaften hervorzuheben brauchen, durch die sie sich von den Schwefelverbindungen unterscheiden.

Selendioxyd.

Das Selendioxyd, $SeO_2 = 110,2$, enthält 71,17 Procent Selen und 28,83 Procent Sauerstoff; man gewinnt es durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase oder durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure. Zu der ersten Operation benutzt man die an einem Ende zur Spitze ausgezogene Röhre *abc* (Figur 131), in welcher bei *b* Selen erhitzt und bei *a* Sauerstoff eingeleitet wird, der durch ein gut wirkendes Trockenmittel, z. B. durch ein mit Bimstein und Schwefel-

äure gefülltes U-Rohr von Wasserdampf befreit ist. Das Selen entündet sich schnell und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Das Selenioxyd ist nicht, wie das Schwefeldioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur asförmig, sondern bildet weisse, glänzende, vierseitige Nadeln, welche ch bei unserem Versuche in den kälteren Theilen des Rohres abtzen. Bei etwa 300° verflüchtigt sich das Selendioxyd, ohne vorher schmelzen, und bildet einen grüngelben Dampf.

Fig. 131.



Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase.
a b c Röhrchen mit Selen.

Selenige Säure.

Das Selendioxyd verhält sich gegen Wasser ganz anders als das chwefeldioxyd. Während dieses unter Addition von Wasserstoff nd Hydroxyl in eine Verbindung des sechswerthigen Schwefels übereht, bleibt das Selen unter gleichen Umständen vierwerthig:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!\gg\! S \!<\! \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \qquad\qquad O{=}Se\!<\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

schweflige Säure — selenige Säure.

Entsprechend dieser verschiedenen Constitution ist auch das Veralten der selenigen Säure ein anderes, wie das der schwefligen Säure. ie ist viel beständiger als diese und lässt sich in grossen, salpeterhnlichen Krystallen erhalten, welche stark sauer schmecken und erst eim Erhitzen in Wasser und Dioxyd zerfallen. Entsprechend ihrer ormel $H_2SeO_3 = 128{,}0$ enthält die selenige Säure 61,23 Procent

Selen, 37,21 Procent Sauerstoff und 1,56 Procent Wasserstoff. Die selenige Säure ist schwerer oxydirbar und leichter reducirbar, als die schweflige Säure; während wässerige, schweflige Säure sich an der Luft oxydirt, reducirt sich unter gleichen Verhältnissen wässerige selenige Säure unter Trübung und Abscheidung von rothem Selen. Diese Reduction wird durch Staubtheilchen eingeleitet und durch das Sonnenlicht begünstigt.

Selensäure.

Durch sehr energische Oxydationsmittel wird Selen oder Selendioxyd zu **Selensäure** oxydirt. Man stellt diese dar durch Behandlung von in Wasser vertheiltem selenigsauren Silber mit Brom. Die Selensäure $H_2SeO_4 = 143,9$ enthält 54,47 Procent Selen, 44,14 Procent Sauerstoff und 1,39 Procent Wasserstoff. Sie gleicht der Schwefelsäure ausserordentlich, unterscheidet sich aber von ihr durch das höhere specifische Gewicht 2,7.

Selenwasserstoff.

Erhitztes Selen verbindet sich direct mit Wasserstoffgas zu **Selenwasserstoffgas**, H_2Se. Auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Seleneisen kann man Selenwasserstoffgas darstellen, welches auf die Schleimhäute der Nase und der Augen noch heftiger einwirkt, als Schwefelwasserstoff, und diesen an Giftigkeit noch zu übertreffen scheint. Der Siedepunkt des Selenwasserstoffs liegt bei — 41°, der Schmelzpunkt bei — 68°. In Wasser ist das Gas noch leichter löslich, als Schwefelwasserstoff; das Selenwasserstoffwasser röthet blaues Lackmuspapier, lässt an der Luft rothes Selen fallen und giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge.

Selensulfid.

Schwefelwasserstoff fällt aus wässerigen Lösungen von seleniger Säure Selendisulfid, SeS_2, in citronengelben Krystallflittern, Selenwasserstoff aus wässeriger schwefliger Säure gelbes **Schwefeldiselenid**, SSe_2.

Erkennung und Bestimmung.

Man erkennt die Selenverbindungen an dem eigenthümlichen Rettiggeruche, welchen sie beim Erhitzen entwickeln, und an der Leichtigkeit, mit der ihre Lösungen unter reducirenden Einflüssen, z. B. mit wässeriger, schwefliger Säure, sehr voluminöses, rothes, amorphes Selen fallen lassen, welches beim Kochen der Lösung ausserordentlich zusammenschwindet, dicht und schwarz wird, sich in concentrirter, rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung wieder ausfällt.

Tellur.

Synonyma: Aurum paradoxum; Metallum problematum.

Zeichen Te. Atomgewicht 127. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 5,9 bis 6,4. Schmelzpunkt gegen 450°; Siedepunkt gegen 1400°.

Vorkommen.

Tellur ist ein seltenes Element, welches nur in sehr kleinen Mengen gediegen vorkommt, gewöhnlich aber in Verbindung mit Gold, Silber,

…, Wismuth als Schrifttellur, Weisstellur, Blättererz, Tetradymit, …ntlich in Siebenbürgen, Ungarn, Californien, Virginien, Brasilien, …vien und im Altai.

Darstellung.

Tellur wird auf der Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn …gestellt, indem man die Tellurerze in etwas mehr als das dop-…te Gewicht siedender concentrirter Schwefelsäure einträgt, wobei …ld und Kieselsäure zurückbleiben, Tellur und unedle Metalle in …ung gehen. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das …llur durch schweflige Säure ausgefällt, mit Wasser gewaschen, …rocknet und zusammengeschmolzen. Zur weiteren Reinigung kann …n es im Wasserstoffstrome destilliren.

Eigenschaften.

Das Tellur ist bläulichweiss, besitzt Metallglanz, leitet Wärme …d Elektricität mässig gut und krystallisirt isomorph mit dem „metal-…en“ Selen in silberglänzenden Rhomboëdern. Es vereinigt sich in … Wärme, wie das Selen, mit Wasserstoff zu Tellurwasserstoff, H_2Te, … Sauerstoff zu Tellurdioxyd, TeO_2. In rauchender Schwefelsäure … es sich mit Purpurfarbe auf und wird durch Wasser wieder als …es Tellur in Gestalt eines schwarzen, amorphen Pulvers nieder-…hlagen; dies unterscheidet das Tellur wesentlich von den Metallen, …lche durch Schwefelsäure nur unter tiefgreifender Veränderung (in …rm von Sulfaten) gelöst werden.

Tellurdioxyd und tellurige Säure.

Das **Tellurdioxyd** ist farblos, sublimirt in kleinen Octaëdern …d schmilzt bei Rothgluth; die **tellurige Säure** ist ziemlich …wer löslich und sehr unbeständig; sie zerfällt schon beim Erwärmen …er wässerigen Lösung auf 40° unter Abscheidung von Tellurdioxyd.

Tellurtrioxyd und Tellursäure.

Die **Tellursäure** krystallisirt als normales Hydrat, $Te(OH)_6$, in …noklinen Prismen, die langsam, aber reichlich in Wasser löslich sind …d beim Trocknen in der Wärme in das der Schwefelsäure ent-…rechende Hydrat, H_2TeO_4 (specifisches Gewicht 3,4), und bei 160° … orangegelbes **Tellurtrioxyd**, TeO_3, übergehen.

Ueber alle diese Verbindungen des Tellurs herrscht grosse Un-…cherheit, da es an scharfen Scheidungs- und Bestimmungsmethoden …r das Tellur völlig fehlt. Auch das Atomgewicht des Tellurs ist aus …esem Grunde noch nicht mit der wünschenswerthen Genauigkeit …kannt; doch lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit behaupten, dass … grösser als dasjenige des Jods ist. Seit langer Zeit hat man sich …ran gewöhnt, das Tellur mit dem Schwefel und Selen in Parallele … setzen, indessen erinnert Vieles in seinem Verhalten mehr an die …ltenen Platinmetalle, speciell an das Ruthenium.

Geschichtliches.

Das Tellur wurde von den früheren Mineralogen als *Aurum paradoxum* …er *Metallum problematum* bezeichnet, bis es **Müller v. Reichenstein** …82 und **Klaproth** 1798 näher untersuchten und als Grundstoff erkannten, …m sie den Namen **Tellur** (vom lateinischen *tellus*, die Erde) gaben. Das …len (vom griechischen σελήνη, *selene*, der Mond) entdeckte der schwedische …emiker **Berzelius** 1817 in einem Gripsholmer Kammerschlamme.

[illegible]

[illegible] Salzsäure; [illegible]
[illegible]

[illegible] Cl_2 = [illegible];
[illegible] Schmelzpunkt — [illegible]. Speci-
[illegible] Gewicht (Luft = 1) 2.45.
[illegible] unter Normalbedingungen
[illegible] werthig.

[illegible] in der Natur vor: an
[illegible], sowie namentlich an
[illegible] Atacamit, Carnallit, Sylvin
[illegible] Apatit und manchen
[illegible] In Folge der Leichtlöslich-
[illegible] verwitternden Gesteine
[illegible] ständig dem Grundwasser
[illegible] daher in allen Soolen
[illegible] in gelöstem Zustande vor-
[illegible] Bestandtheil des Oceans, in
[illegible] eingeht (S. 56).
[illegible] Natrium gebunden, in
[illegible] auch an Magnesium,
[illegible]

[illegible] Zerlegung wässeriger
[illegible]

$$[illegible] = [illegible] - [illegible]$$

[illegible] Kathode geht (S. 119),
[illegible] entgegen zur Anode,
[illegible] Ebenso liefern sämmtliche
[illegible] Chlorgas, welches sich an
[illegible] bei der Oxydation
[illegible] der Chlorsäure und der unter-
[illegible]

[illegible] im Grossen hat in den letzten
[illegible] angenommen. Früher ging
[illegible] bei dem älteren Verfahren des
[illegible] bei Natrium) als zunächst nutz-
[illegible] oxydirte sie mit Braunstein
[illegible] wie aus der Gleichung

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

ersichtlich ist, nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure nutzbar gemach[t]
wurde. Jetzt wird das Chlorgas im Grossen fast nur noch elektro-
lytisch gewonnen, und zwar hauptsächlich durch Elektrolyse von Chlor[-]

kalium in wässeriger Lösung, wobei an der Kathode Kalilauge und Wasserstoff gewonnen wird:

$$2\,KCl + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2 + Cl_2 .$$

Ausserdem tritt das Chlor bei der elektrolytischen Darstellung des Zinks aus Chlorzink, des Magnesiums aus Carnallit und des Natriums aus (künstlich verunreinigtem) Chlornatrium als nutzbares Nebenproduct auf:

$$ZnCl_2 = Zn + Cl_2 ,$$
$$KMgCl_3 = KCl + Mg + Cl_2 ,$$
$$2\,NaCl = 2\,Na + Cl_2 .$$

Im Kleinen stellt man Chlorgas am bequemsten durch die Umsetzung von Chlorkalk mit Salzsäure her:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2 .$$

Diese Methode ist besonders bequem, weil die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und im Kipp'schen Apparate (S. 297) sehr leicht regulirbar ist. Auch die Oxydation von concentrirter Salzsäure mit Kaliumdichromat liefert einen gleichmässigen Strom von Chlorgas; indessen ist hier gelindes Erwärmen der Mischung erforderlich.

Eigenschaften.

Das Chlor ist ein schweres Gas ($2^1/_2$ mal schwerer als Luft), welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlichgelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane eine sehr heftige Wirkung aus, verursacht beim Einathmen Hustenreiz, Athemnoth und Cyanose; häufig hinterbleibt für einige Zeit Stimmlosigkeit, wenn auch die anderen Symptome nach dem Verlassen der Chloratmosphäre schnell nachlassen. Chlor wirkt also nur durch seine ätzenden Eigenschaften schädlich; Vergiftungen, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs oder durch Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden, treten durch Chlor nicht ein.

Flüssiges Chlor.

Das Chlorgas lässt sich bei 0° unter einem Drucke von sechs Atmosphären verdichten. Es siedet bei — 33,6° und erstarrt bei — 102°. Seine kritische Temperatur liegt sehr hoch, bei + 146°; bei gewöhnlicher Temperatur ist also das luftförmige Chlor streng genommen kein Gas, sondern ein Dampf. Der Druck, den das flüssige Chlor bei verschiedenen Temperaturen ausübt, ergiebt sich aus umstehender Tabelle.

Diese Zahlen sind von einiger Wichtigkeit für die praktische Behandlung des flüssigen Chlors, welches in Stahlflaschen in den Handel kommt, der Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Chlors ist ausserordentlich gross; bei — 80° hat es das specifische Gewicht 1,66, bei + 80° 1,20. Das flüssige Chlor ist nicht grüngelb, wie das Gas, sondern rein gelb mit einem Stich ins Orange.

Temperatur	Druck (in Atmosphären)	Temperatur	Druck (in Atmo sphären)
— 33,6°	1,00	+ 60°	18,60
— 30°	1,20	+ 70°	23,00
— 20°	1,84	+ 80°	28,40
— 10°	2,63	+ 90°	34,50
± 0°	3,66	+ 100°	41,70
+ 10°	4,95	+ 110°	50,80
+ 20°	6,62	+ 120°	60,40
+ 30°	8,75	+ 130°	71,60
+ 40°	11,50	+ 146°	93,50
+ 50°	14,70		

In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge l lich. Bei einer Temperatur von 8° nimmt 1 Volum Wasser nah 3 Volume Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser fü den Namen **Chlorwasser** (*Aqua chlorata*) und besitzt Geruch u Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Wird Chl wasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Te peratur unter + 8° Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinisc Körper: eine Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenann Hydrat desselben: **Chlorhydrat**, welches nach der Formel Cl + 5 H oder $Cl_2 + 10\,H_2O$ zusammengesetzt ist und sich bei gewöhnlic Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt.

Chlorwasser.

Chlorhydrat.

Chemische Eigenschaften des Chlors.

Das Chlor ist nächst dem Fluor (s. unten) das reactionsfähig aller Metalloide. Nur das Helium, der Stickstoff, der Sauerstoff, Kohlenstoff, das Argon und einige seltene Platinmetalle widerste im freien Zustande der Einwirkung des Chlors; mit allen übrigen E menten, nichtmetallischen wie metallischen, vereinigt sich das Ch direct und häufig unter Feuererscheinung. Sogar das edelste Metalle, das Gold, welches weder von siedender Schwefelsäure n von Salpetersäure angegriffen wird, löst sich im Chlorwasser auf u wird auch durch Chlorgas in der Wärme in Chlorgold verwandelt.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion;

Mit Wasserstoff vereinigt es sich sofort im Lichte, nicht aber Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmähl vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. A durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und and fein vertheilte Metalle, wie unechtes Blattgold, wird die Vereinigu unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Phosphor, Bor, S cium, Wismuth, Arsen, Antimon entzünden sich im Chlorgase selbst, ebenso erglüht der im Wesentlichen aus einer Kupferzinklegir bestehende unechte Goldschaum. Messingdrähte muss man erhit dann verbrennen sie im Chlorgase unter Funkensprühen, ähnlich

mit vielen anderen Elementen reagirt es unter Feuererscheinung.

Eisendrähte im Sauerstoffgase. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle.

Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorirungsstufen durch die Namen **Chlorür**, **Chlorid** und **Superchlorid**, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Da sich Chlor mit Sauerstoff nicht direct verbindet, ist es natürlich nicht brennbar. Dagegen unterhält es die Verbrennung wasserstoffreicher Kerzenmaterialien, indem es sich mit deren Wasserstoff zu Salzsäuregas vereinigt. Taucht man z. B. ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennt es darin fort. Beobachtet man jedoch den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dass dasselbe im Momente des Eintauchens erlischt; allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel.

Chlor ist eines der stärksten **Oxydationsmittel**; man hat es daher früher für ein zusammengesetztes, sauerstoffreiches Gas gehalten und als **Muriumoxyd** bezeichnet. Erst später erkannte man, dass die oxydirenden Wirkungen des Chlors nur von seiner **Umsetzung mit Wasser** herrühren, bei welcher sich Sauerstoff in seiner reactionsfähigsten Form bildet:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O\,.$$

Diese Umsetzung geht im Dunkeln nur langsam, im Lichte schnell von statten, so dass Chlorwasser in dunkeln Flaschen aufbewahrt werden muss, weil es sich am Lichte, auch wenn gar keine oxydable Substanz vorhanden ist, unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und seine grüne Farbe verliert. Dabei bildet sich secundär auch etwas unterchlorige Säure, aber schliesslich ist an Stelle des Chlorwassers nur eine dünne Salzsäure vorhanden.

Auf organische Stoffe wirkt es chlorirend, bleichend und desinficirend.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Chlor auf organische Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit ganz anders einwirkt, als im absolut trockenen Zustande. Im letzteren Falle pflegt das Chlor, falls es sich nicht einfach addirt, die **Wasserstoffatome** organischer Substanzen **zu ersetzen**, wobei neben Chlorwasserstoff organische Chlorverbindungen entstehen; sobald jedoch Wasser, wenn auch nur in Spuren, zugegen ist, übt das Chlor auf organische Substanzen eine sehr energisch oxydirende Wirkung aus, welche häufig zur völligen Zerstörung dieser Substanzen führt. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors in der Bleicherei, sowie als Antisepticum und Desinficiens: es zerstört die organischen Farbstoffe und die bei Gegenwart von Krankheits-

erregern und Fäulniserregern auftretenden lästigen Riechstoffe; Vernichtung jedes organischen Lebens wirkt es antibacteriell.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. der damals herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlo beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner ox den Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung: für oxygenirte säure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussa H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlor geleitet von χλωρός, *chloros*, gelblichgrün, her.

Technik und Experimente.

Chlorgas aus Kaliumdichromat und Salzsäure.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Chlorgas erwärmt man in Kolben (Figur 132) Kaliumdichromat mit concentrirter Salzsäure und leitet das grüngelbe Gas bis auf den Boden der umgestülpten u warmem Salzwasser gefüllten Flasche *a* oder direct, eventuell nac

Fig. 132.



Chlorgas aus Kaliumdichromat und Salzsäure.

Waschen mit Wasser und Trocknen durch concentrirte Schwefelsäu eine aufrechtstehende, lose zugedeckte Flasche. Wegen seiner Schwe drängt das Chlorgas, wenn es auf den Boden einer solchen Flasche wird, die Luft sehr leicht; dagegen darf das Gas nicht über gewöhn kalten Wasser aufgefangen werden, da es in diesem zu leicht lösli eine mit solchem Chlorwasser gefüllte pneumatische Wanne würde d grosse Mengen des lästigen Gases an die Luft abgeben. Ohnehin e es einige Uebung, beim Arbeiten mit Chlorgas die Wirkungen des auf die Respirationsorgane nach Möglichkeit zu mildern; lässt sich d weichen des Gases in die Luft nicht hindern, so schützt man sich am durch ein Tuch oder einen Schwamm, der mit Weingeist befeucht

vor die Nase gehalten oder vorgebunden wird. Hat man eine grössere Anzahl von Flaschen mit Chlorgas zu füllen, so verbindet man sie in der durch Figur 133 erläuterten Weise und schaltet hinter die Flaschen A, B, C ein Gefäss D, in welchem das überschüssige Chlor durch Natronlauge oder Natronkalk gebunden wird. Ueber Quecksilber darf Chlor nicht aufgefangen werden, da es dieses Metall augenblicklich angreift (vergl. S. 294).

Fig. 133.



Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgase.

Darstellung von Chlorgas im Kipp'schen Apparate.

Handelt es sich um die Darstellung grösserer Chlormengen oder gebraucht man öfters kleine Mengen von Chlor, so ist es ausserordentlich viel vortheilhafter und bequemer, einen Kipp'schen Apparat zur Entwickelung des Gases bereit zu halten. Man presst zu diesem Zwecke frischen feuchten Chlorkalk zwischen zwei starken Holz-

Fig. 134.



Kipp'scher Apparat für Chlorgasentwickelung.

brettern in einem kleinen Holzrahmen zu flachen Kuchen, zerbricht diese und füllt sie durch den Tubus c in die Kugel K des Kipp'schen Apparates (Figur 134), den man darauf mit roher Salzsäure beschickt. An die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche a schliesst sich noch eine Trockenflasche

(Figur 39 auf Seite 130) an und füllt in das auf den Kipp'schen Apparat aufgesetzte Trichterrohr etwas Natronkalk, damit hier kein Chlorgas entweichen kann.

Zur Darstellung von grossen Mengen von Chlorgas kann man den Chlorkalk ($3^1/_2$ kg) mit Wasser (2 Liter) in einen Porcellantopf von 15 Liter Inhalt füllen und die Salzsäure (7 Liter) aus einer hochgestellten Flasche im dünnen Strahle einfliessen lassen. Oder man benutzt eine Mischung von Braunstein, roher Salzsäure und etwas concentrirter Schwefelsäure. Auch ein inniges Gemenge von gepulvertem Braunstein (1 kg), Kochsalz (4 kg) und concentrirter Schwefelsäure (2 kg) leistet gute Dienste. Diese Braunsteinmischungen müssen im Wasserbade erwärmt werden, um die Chlorentwickelung in Gang zu setzen.

Bei der fabrikmässigen Darstellung von Chlorgas aus Salzsäure und Braunstein, die in Gefässen aus Sandstein oder Thon vorgenommen wurde, musste das Mangansuperoxyd regenerirt werden, was durch Fällen des erschöpften Rückstandes mit Kalk und Einblasen von Luft geschah. Bei diesem von Weldon angegebenen Verfahren geht das Manganchlorür wieder in (kalkhaltiges) Mangansuperoxyd (Weldonschlamm) über, indem eine Chlorcalciumlauge abläuft.



Fig. 135. Kugelrohr mit Löchern, zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten.

Fig. 136. Darstellung von Chlorwasser.

Fig. 137. Darstellung flüssigen Chlors.

Andere Verfahren, um auf Kosten des Luftsauerstoffs aus Salzsäure Chlorgas zu erzeugen, sind der Deacon-Process (Oxydation von Chlorwasserstoff durch Luft bei 400° in Gegenwart von Kupfersalzen) und das der Schwefelsäuredarstellung nachgeahmte Verfahren der Oxydation von Salzsäure mit Luftsauerstoff durch Vermittelung von Salpetersäure. Auch bei den Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium (vgl. S. 303) wird als Nebenproduct Chlorgas gewonnen.

Darstellung von Chlorwasser. Chlorwasser gewinnt man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von etwa + 10° unter Vermeidung directer Bestrahlung mit Sonnenlicht. Als Einleitungsrohr bedient man sich dabei zweckmässig des in Figur 135 abgebildeten Kugelrohres. Die vielen feinen Oeffnungen in der Kugel dieses Einleitungsrohres bewirken, dass das Gas in vielen kleinen Bläschen durch das Wasser aufsteigt und daher sehr viel vollständiger absorbirt wird. Oder man leitet das Gas in eine Retorte (Figur 136), die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufliessen droht, unterbricht man die

Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Darstellung des flüssigen Chlors aus Chlorhydrat.

Das krystallinische Chlorhydrat erhält man, indem man den Apparat (Figur 136) mit Eis umgiebt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, presst sie rasch zwischen erkältetem Fliesspapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr abc (Figur 137), welches bei a verschlossen ist, so kann man daraus flüssiges Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel ab in Eis oder Schnee und schmilzt die Röhre bei c zu. Erwärmt man hierauf den Theil ab, indem man ihn in Wasser von + 35° taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, flüssiges Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel bc in eine Kältemischung, so beginnt das flüssige Chlor zu sieden, destillirt über und verdichtet sich in bc.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Chlorgas.

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Russabscheidung). 2. Rosen und grüne Pflanzentheile in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Thier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Die mit Chlorgas gefüllte Flasche (Figur 138) ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dass das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt in Folge des Erglühens der Antimontheilchen bei ihrer Verbrennung ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Masse: das gebildete Chlorür.

Fig. 138.

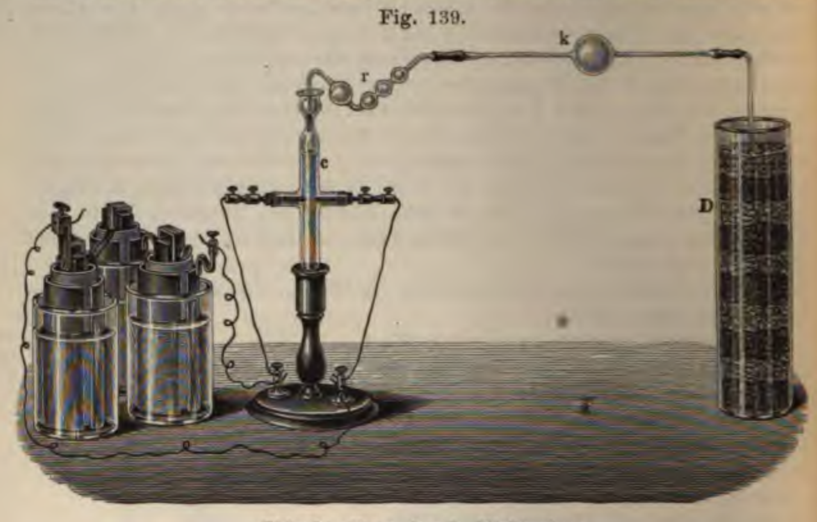


Antimon verbrennt im Chlorgase.

5. Mit unechtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man befestigt etwas zusammengewickeltes, unechtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine 2 Liter fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen mit Funkensprühen verbrennt. Das unechte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgase. 6. Chlor vermag den Wasserstoffverbindungen Wasserstoff zu entziehen: ein in frisch destillirtes Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit nicht zu

kaltem Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine grosse Masse Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch

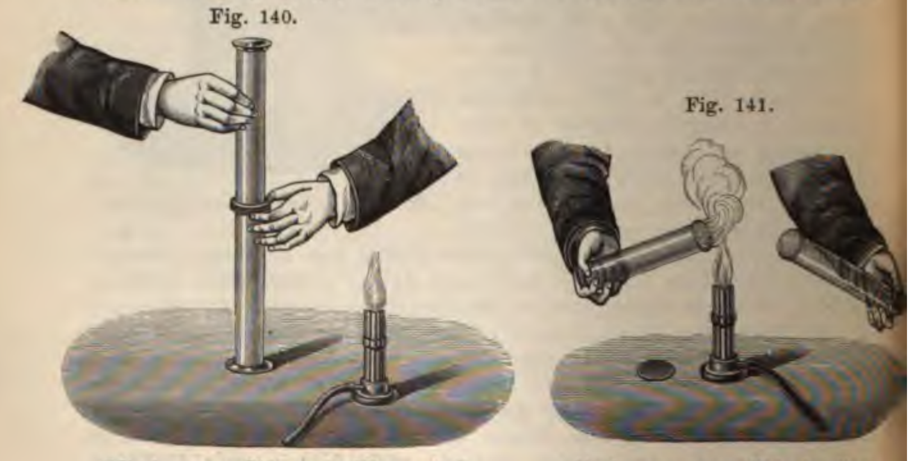
Fig. 139.



Chlorknallgas durch Elektrolyse.
c Glasgefäss mit Salzsäure, *r* Waschröhrchen, *k* Kugel für Chlorknallgas, *D* Absorptionsthurm für Chlor und Wasserstoff.

die gebildete Salzsäure geröthet. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich im directen Sonnenlichte unter

Fig. 140. Fig. 141.



Mischen von Chlor mit Wasserstoff. *Verbrennen von Chlorknallgas.*

Explosion. Man verwendet am besten ein Gemisch von genau gleich viel Molecülen Wasserstoffgas und Chlorgas, welches man in dem Glasgefässe *c* (Figur 139) aus 30 procentiger reiner Salzsäure mit Hülfe einer Batterie von

drei bis vier Bunsen-Elementen entwickelt. Man stellt den Apparat in einem verdunkelten Zimmer auf, wäscht das entwickelte Gasgemenge in dem

Fig. 142.



Wasserstoff brennt im Chlorgase.

Kugelröhrchen *r* mit etwas Wasser und füllt damit Glaskugeln von der Form *k* und einem Durchmesser von 5 cm, indem man das entweichende Chlorknallgas in *D* durch Aetzkalk und Holzkohle absorbirt. Es ist dabei zu beachten, dass anfangs sich nur Wasserstoff entwickelt, indem das Chlorgas in der Salzsäure gelöst bleibt. Nach zwei Stunden entwickelt sich Chlorknallgas von genau richtiger Zusammensetzung. In zehn Minuten pflegt eine solche Kugel mit dem Gasgemische gefüllt zu sein; man nimmt sie dann ab, verschliesst die Kautschukröhren mit passenden Glasstabstückchen und schmilzt an sehr dünnen Stellen das Glasrohr über einer kleinen Gasflamme ab, wobei man die Kugel, um sich gegen Explosionen zu schützen, mit einem Tuche umwickelt. Der Sonne oder dem Lichte brennenden Magnesiums oder dem elektrischen Bogenlichte ausgesetzt, explodiren diese Kugeln unter Auftreten von Salzsäuredämpfen. 8. Man lässt die beiden, in zwei gleich grossen

Fig. 143.



Chlor brennt im Wasserstoffgase.

Glascylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dass man die Gefässe mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern wegzieht, Figur 140 (a. S. 300), und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme. Mit einem eigenthümlichen Geräusche schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Fig. 141 (a. S. 300).

Dass Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoffgas brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Figur 142 und Figur 143 (a. v. S.) versinnlichten Versuche.

Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulichweisser Flamme fort (Figur 142). Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert (Figur 143). Die Versuche zeigen eigentlich nur, dass die Vereinigung der Gase ausschliesslich nur an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Die wichtigsten Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Salzsäure, HCl, unterchlorige Säure, $HClO$, Chlorsäure, $HClO_3$ und Ueberchlorsäure, $HClO_4$. In der Salzsäure und der unterchlorigen Säure gilt das Chlor als einwerthig, entsprechend den Formeln H–Cl und H–O–Cl; in der Chlorsäure als fünfwerthig und in der Ueberchlorsäure als siebenwerthig:

```
 O                O
 ||               ||
 Cl–OH          O=Cl–OH
 ||               ||
 O                O
Chlorsäure     Ueberchlorsäure.
```

Chlorwasserstoff, HCl.

Synonyma: Acidum muriaticum, Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, acide hydrochlorique (franz.), muriatic acid (engl.).

Moleculargewicht HCl = 36,18. Dichte (Luft = 1) 1,2612. Siedepunkt — 80,3°; Schmelzpunkt — 112,5°. Specifisches Gewicht des verflüssigten Chlorwasserstoffs (Wasser = 1) 1,27. Procentische Zusammensetzung: 97,24 Procent Chlor, 2,76 Procent Wasserstoff.

Vorkommen.

Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil vulcanischer Exhalationen. Wässerige Salzsäure wird von den Thieren bereitet: sie kommt im Magensafte vor und spielt hier eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Der menschliche Magensaft enthält in normalem Zustande etwa $^1/_3$ Procent freien Chlorwasserstoff neben Pepsin und sauren Phosphaten.

Bildung.

Chlorwasserstoff bildet sich durch directe Vereinigung der Elemente (S. 294), durch Einwirkung von Chlor auf Wasser, sowie auf

rganische Verbindungen (S. 295), so z. B. beim Einleiten von
s in Terpentinöl oder in Benzol (bei Gegenwart von etwas
reiem Eisenchlorid):

$$C_6H_6 + 6Cl_2 = C_6Cl_6 + 6HCl;$$

aus vielen Chloriden (PCl_5, $FeCl_3$, $AlCl_3$) bei der Einwirkung
nig Wasser.

Darstellung.

r Darstellung des Chlorwasserstoffs im Grossen zersetzt man
hloride durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasserdampf:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$$

rch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

action zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure vollzieht sich
Phasen: bei niederer Temperatur bildet sich Natriumdisulfat,
st bei höherer Temperatur neutrales Natriumsulfat (vergl. bei
n).

r die Darstellung im Laboratorium geht man viel bequemer
er wässerigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der käuflichen con-
en Salzsäure aus; diese giebt beim Zutropfen von concentrirter
lsäure fast allen Chlorwasserstoff ab, da dieses Gas in Schwefel-
st ganz unlöslich ist.

Eigenschaften.

lorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und
zenden Eigenschaften, röthet Lackmus sofort und zeigt das Ver-
einer starken Säure. Es verflüssigt sich bei + 10° bei einem
von 40, bei — 4° unter einem Drucke von 25 Atmosphären zu
iemlich schweren Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke
80,3° siedet und bei noch niedrigerer Temperatur zu einer bei
5° schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Die kritische
atur des Chlorwasserstoffs liegt bei + 52°, wobei ein kritischer
von 86 Atmosphären erreicht wird.

Chemische Eigenschaften.

lorwasserstoff ist trotz seines Wasserstoffgehaltes nicht brennbar,
sserstoff ist darin mit dem Chlor so fest verbunden, dass er
ne Neigung zeigt, sich von dem Chlor zu trennen und mit dem
erstoff zu verbinden. Das Chlorwasserstoffgas vermag auch
Natur nach die Verbrennung der meisten Stoffe nicht zu unter-
bringt man aber z. B. brennendes Natrium in Chlorwasserstoff-
fährt es fort, darin zu brennen. Der Vorgang, der sich hier
icht- und Wärmeentwickelung abspielt, ist folgender:

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2,$$

t sich Chlornatrium neben Wasserstoffgas. In ähnlicher Weise,
uch weniger heftig, wirkt Chlorwasserstoffgas auf viele andere
in der Wärme ein:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2;$$
$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2.$$

Auf die meisten Metalloxyde wirkt Chlorwasserstoff ebenfalls ein unter Bildung von Chloriden:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O;$$

mit dem gleichen Volumen Ammoniakgas vereinigt es sich direct:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl,$$

das gesammte Gasvolumen verschwindet und fester Salmiak scheidet sich in Krystallen ab. Sind die Gase mit viel Luft verdünnt, so entsteht ein dicker weisser Qualm, der aus in der Luft schwebenden feinen Salmiakpartikelchen besteht.

Salzsäure.

Chlorwasserstoff zieht aus der Luft Wasser an und bildet an feuchter Luft weisse Nebel, die von Salzsäuretröpfchen herrühren. Das Gas ist nämlich in Wasser ungemein leicht löslich und bildet damit flüssige Salzsäure. Bei 0° vermag 1 Liter Wasser 503 Liter Chlorwasserstoffgas aufzulösen, oder 825 g Chlorwasserstoff; bei 20° löst 1 kg Wasser nur 721 g, bei 40° 633 g, bei 60° 561 g Chlorwasserstoff. Die Absorption des Chlorwasserstoffgases durch Wasser erfolgt unter starker Erhitzung und mit grosser Schnelligkeit. Die wässerige Salzsäure ist schwerer als Wasser; ihren Gehalt an Chlorwasserstoff nach Gewichtsprocenten erfährt man sehr leicht nach einer empirischen Regel, indem man ihr specifisches Gewicht bei Zimmertemperatur bestimmt und die beiden ersten Decimalen der erhaltenen Zahl mit 2 multiplicirt. Zeigt z. B. eine Salzsäure das specifische Gewicht 1,03, so enthält sie 6 Procent Chlorwasserstoff, eine Säure vom specifischen Gewicht 1,10 ist 20procentig, eine solche vom specifischen Gewicht 1,15 oder 1,20 ist 30procentig bezw. 40procentig.

Die Salzsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche in concentrirtem Zustande an der Luft raucht und den stechenden Geruch des Chlorwasserstoffgases besitzt. Erhitzt man concentrirte Salzsäure, so giebt sie Chlorwasserstoffgas ab und der Siedepunkt steigt bis 110°; bei dieser Temperatur bleibt das Thermometer stehen und es destillirt nun eine Säure, welche ein specifisches Gewicht von 1,102 besitzt und 20,3 Procent Chlorwasserstoff enthält. Diese weniger concentrirte Säure raucht nicht mehr an der Luft. Sie ist aber trotz ihres constanten Siedepunktes keine einheitliche Verbindung, was daraus hervorgeht, dass man die Säure von 20,3 Procent nur bei dem Druck von 760 mm erhält; bei niedrigeren Drucken erhält man höherprocentige Destillate, bei höheren Drucken destilliren dagegen dünnere Säuren. Eine bestimmte Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser lässt sich dagegen erhalten, wenn man concentrirte Salzsäure bei —22° weiter mit Chlorwasserstoff sättigt. Es scheiden sich dann Krystalle von **Chlorwasserstoffhydrat** von der Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$ ab, die bei —18° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Chlorwasserstoffentwickelung zerfallen.

Chlorwasserstoffhydrat.

Gegen Metalle und gegen Metalloxyde verhält sich die Salzsäure

ebenso wie das Chlorwasserstoffgas: es bilden sich **Metallchloride**, indem sich bei den Oxyden Wasser abspaltet, bei Anwendung der Metalle aber Wasserstoffgas entwickelt. Superoxyde zeigen gegen Salzsäure ein verschiedenes Verhalten; die der Alkalien und Erdalkalien werden schon in der Kälte sofort zersetzt, indem sich Wasserstoffsuperoxyd bildet (vergl. S. 154):

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2 ;$$

die des Bleies und des Mangans bilden zunächst Superchloride:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O ,$$

welche sich beim Erwärmen unter Chlorentwickelung zersetzen (S. 292).

Salzsäure als Lösungsmittel.

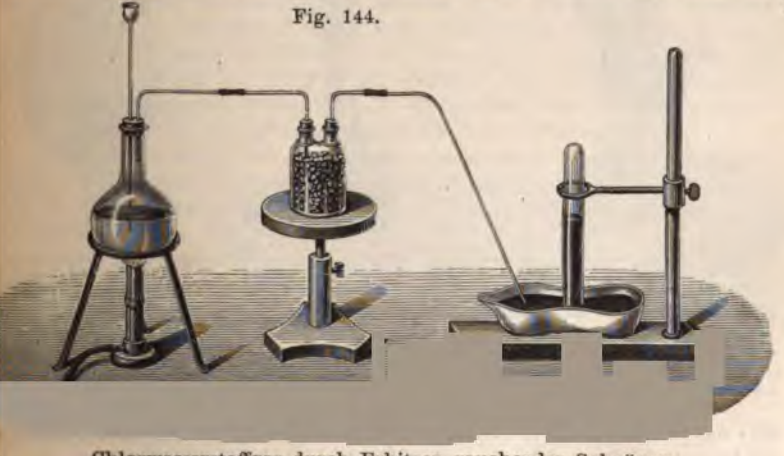
Da die meisten Chloride in Wasser löslich sind, so dient die Salzsäure sehr allgemein als **Lösungsmittel** für Metalle, Oxyde, Carbonate und viele andere Salze. Schwer löslich sind die Chloride des Silbers, des einwerthigen Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Goldes, sowie des zweiwerthigen Bleies. Von diesen ist namentlich das **Chlorsilber** wichtig für die Erkennung und Bestimmung der Salzsäure. Bei der **Prüfung** technischer Salzsäure hat man namentlich darauf zu achten, ob die Säure mit concentrirter Schwefelsäure einen Niederschlag giebt (roheste und gebräuchlichste Art der Verfälschung durch Zusatz von Chlorcalcium zur Erhöhung des specifischen Gewichts), ob sie durch Eisen gelb gefärbt ist, beim Abdampfen einen nicht flüchtigen Rückstand hinterlässt, beim Erwärmen mit Stanniol braunes Arsen oder rothes Selen (selten) fallen lässt und ob sie etwa freies Chlor enthält.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Chlorwasserstoffgas aus concentrirter Salzsäure.

Die Figur 144 zeigt, wie man durch Erhitzen von rauchender Salzsäure in einem Kolben Chlorwasserstoffgas entwickeln, durch mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein trocknen und über Quecksilber

Fig. 144.



Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen rauchender Salzsäure.

Chlorwasserstoffgas im Kipp'schen Apparate.

auffangen kann. Die Einrichtung der kleinen Porcellanwanne (vergl. S. 97), in welche das Gasleitungsrohr eintaucht, erhellt deutlicher aus Figur 145.

Im Kipp'schen Apparate lässt sich Chlorwasserstoffgas entwickeln, indem man ihn mit groben Stücken von Steinsalz beschickt und mit Schwefelsäuremonohydrat füllt. Bequemer und viel ausgiebiger ist aber die in Figur 146 abgebildete Einrichtung. Die Kugel *B* des Kipp'schen Apparates enthält grobe Bimssteinstücke, die ein für allemal in dem Apparate verbleiben. *A* und *C* werden mit gewöhnlicher roher Salzsäure gefüllt, welche, nachdem sie erschöpft ist, sehr leicht durch den Stopfen *S* abgelassen und durch den Tubus der Kugel *C* durch neue Salzsäure ersetzt werden kann. Die Gasentwickelung bewirkt man durch Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure, welche sich in dem Hahntrichter *T* befindet. Durch Regulirung der Hähne h_1 und h_2, von denen der letztere das Gas der Waschflasche *W* zuführt, erzielt man eine so genaue Regulirung des Gasstromes, wie dies bei einfacher construirten Apparaten niemals möglich ist, da die Entwickelung des Chlorwasserstoffgases darin zu stürmisch vor sich geht und andererseits das so überaus lästige Zurücksteigen der Flüssigkeiten beim Nachlassen der Gasentwickelung sich nie mit voller Sicherheit vermeiden lässt. Einer

Fig. 145.



Porcellanwanne für Quecksilber zum Auffangen von Gasen.

Fig. 146.



Entwickelung von Chlorwasserstoffgas im Kipp'schen Apparate.

B Kugel mit Bimsstein, *A* und *C* mit roher Salzsäure, *T* Hahntrichter mit concentrirter Schwefelsäure, *K* Kaliapparat mit Wasser, *S* Gummistopfen, *W* Trockenflasche mit Schwefelsäure, h_1 und h_2 Hähne.

Fig. 147.



Theil E des Chlorwasserstoffapparates, in grösserem Maassstabe.

Q Quecksilber, *s* concentrirte Schwefelsäure.

genaueren Erläuterung bedarf noch der Theil E des Chlorwasserstoffapparates, welcher in Figur 147 in natürlicher Grösse wiedergegeben ist. In diesem Theile befindet sich eine gewisse Menge von Quecksilber Q, durch welches die Schwefelsäure hindurchfliessen muss, ehe sie zu der bis fast in die Mitte der Kugel B (Figur 146) reichenden Spitze des Tropftrichters gelangt. Das ganze Rohr des Tropftrichters soll im Uebrigen mit Schwefelsäure, nicht mit Luftblasen gefüllt sein. Hat sich eine genügende Menge von Chlorwasserstoffgas in den Kugeln des Kipp'schen Apparates angesammelt, so hört der Zufluss, das Zutropfen von Schwefelsäure, von selbst auf, das Quecksilber steigt in Folge des vermehrten Druckes in dem Rohre r hoch und verhindert dadurch das Herauswerfen von Säure oder von Gas aus T. Damit auch aus dem Tubus C keine Chlorwasserstoffdämpfe austreten können, ist hier ein mit etwas Wasser gefüllter Kugelapparat (sogenannter Kaliapparat) K angefügt.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

1. Das Gas erzeugt an der Luft dicke Nebel. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper erlöschen darin. 3. Es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur. 4. Es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgase, hebt ihn mittelst eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus, und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen sammt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder wie in einen leeren Raum, und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant lässt sich dieser Versuch auch mittelst des, bei Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Figur 84 (S. 220) abgebildeten Apparates ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, dass man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, dass die ganze Flasche gefüllt ist. Im Uebrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläutern, wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein mit Salzsäure zum Theil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparate ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Figur 90). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas in dem Apparate c auf Figur 139 (S. 300). Giebt man dem Apparate die Form eines U-Rohres, dessen nach oben gerichtete Schenkel durch Glashähne verschliessbar sind, so kann man Wasserstoff und Chlor getrennt auffangen und ihre Eigenschaften demonstriren.

Unterchlorige Säure, $HClO$.

Moleculargewicht $HClO = 52{,}06$. Procentische Zusammensetzung: 67,57 Procent Chlor, 30,51 Procent Sauerstoff, 1,92 Procent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die unterchlorige Säure bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien:

$$KOH + Cl_2 = KCl + HClO;$$

man stellt sie dar durch Schütteln von Chlorwasser mit gefälltem Quecksilberoxyd und Destillation der filtrirten Lösung. Auch durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Destillation lässt sich eine wässerige unterchlorige Säure darstellen. Nur muss man dabei sehr sorgfältig einen Ueberschuss von Salpetersäure vermeiden, da sonst freie Salzsäure entsteht, welche auf die unterchlorige Säure sofort zerstörend einwirkt:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man zum Ansäuern der Chlorkalklösung Borsäure verwendet; dies ist eine so schwache Säure, dass sie, selbst im grossen Ueberschusse angewendet, zum Freiwerden von Salzsäure niemals Veranlassung giebt.

Eigenschaften der unterchlorigen Säure.

Wie aus diesen Darstellungsmethoden bereits hervorgeht, ist die unterchlorige Säure eine ausserordentlich schwache Säure und ein sehr starkes Oxydationsmittel, welches Salzsäure, Indigo, Arsentrioxyd sowie viele andere gefärbte und ungefärbte Verbindungen schon in der Kälte sofort oxydirt. Darauf beruht ihre Verwendung in der Bleicherei. Eine wässerige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe und einen penetranten, an Chlorgas erinnernden Geruch. In wasserfreiem Zustande lässt sich die Säure nicht darstellen, weil sie unter Wasserabspaltung in Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid), Cl_2O, übergeht. Das Chlormonoxyd, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes, gelbes Quecksilberoxyd erhalten wird, bildet ein Gas von braungelber Farbe, welches bei starker Kälte zu einer dunkelgelben, bei etwa -19^0 siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Das Chlormonoxyd, besonders das verflüssigte, ist in hohem Grade explosiv: durch Stoss oder Erwärmen detonirt es, im Sonnenlichte zersetzt es sich ohne Explosion in wenigen Minuten in die Elemente:

Chlormonoxyd.

$$2\,Cl_2O = 2\,Cl_2 + O_2.$$

In Wasser ist das Chlormonoxyd leicht löslich: 1 ccm Wasser nimmt bei 0^0 200 ccm des Gases auf.

Hypochlorite.

Die Salze der unterchlorigen Säure oder Hypochlorite werden auch als Bleichsalze bezeichnet; im Handel ist das Natriumhypochlorit und das Calciumhypochlorit, ersteres in wässeriger Lösung als Eau de Labarraque, letzteres in fester Form in Mischung mit Chlorcalcium als

lorkalk. Namentlich der Chlorkalk findet eine sehr ausgiebige Anndung in der Bleicherei und zum Desodoriren und Desinficiren; er ist bequemste Form, in welcher das Chlorgas transportfähig gemacht rd. Wir haben bereits gesehen, wie leicht man aus dem Chlorkalk s Chlorgas wieder entwickeln kann (S. 297), und auch, wie man den uerstoff des Chlorkalks für das Laboratorium nutzbar machen kann . 85 und 101).

Chlorsäure, $HClO_3$.

Moleculargewicht $HClO_3$ = 83,82. Procentische Zusammensetzung: ,83 Procent Sauerstoff, 41,98 Procent Chlor, 1,19 Procent Wasserstoff.

Bildung.

Wenn unterchlorige Säure in wässeriger Lösung unter dem Einsse des Lichtes zerfällt, so wird nicht sämmtlicher Sauerstoff in sform entwickelt, sondern ein Theil des Sauerstoffs dient zur Bildung ner sauerstoffreicheren Verbindung, der **Chlorsäure**. Glatter entht die Chlorsäure in Form ihrer Salze, wenn man Hypochloritlösungen cht; hierbei lässt sich die Entwickelung von Sauerstoffgas fast ganz rmeiden und aller Sauerstoff in Chlorat überführen, z. B.:

$$3\,KClO = KClO_3 + 2\,KCl\,.$$

Darstellung.

Zur Darstellung der Chlorsäure geht man von dem Kaliumchlorat, ClO_3, aus, welches in Folge seiner grossen Krystallisationsfähigkeit icht rein zu erhalten ist. Im Kleinen kann man dieses Salz durch inleiten von Chlorgas in heisse Kalilauge erhalten (1 : 3):

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O\,;$$

chnisch gewinnt man es nach demselben Principe durch Elektrolyse isser Chlorkaliumlösungen, wobei man das an der Anode abgeschiedene hlor mit dem an der Kathode entstehenden Aetzkali direct in Reaction ingt. Dieses Kaliumsalz der Chlorsäure verwandelt man in der bei aryum beschriebenen Weise in das Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2$, zersetzt eses durch verdünnte Schwefelsäure, decantirt von dem ausgefällten aryumsulfat und verdampft die klare Chlorsäurelösung im Vacuum ber concentrirter Schwefelsäure bis zum specifischen Gewicht 1,28; e enthält dann 40 Procent $HClO_3$ und entspricht der Formel $HClO_3$ $+ 7\,H_2O$.

Eigenschaften.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Chlorsäure ist eine rupdicke, sehr saure, geruchlose und farblose Flüssigkeit, die bei m Versuche, sie weiter zu concentriren, unter Färbung und Chlortwickelung sich zersetzt. Auch im Lichte und beim Erwärmen zerllt die Chlorsäure, wobei sich eine noch sauerstoffreichere und noch esentlich beständigere Säure des Chlors, die Ueberchlorsäure, bildet. ränkt man trockene Leinwand oder trockenes Papier mit der conentrirten Chlorsäure, so tritt durch die energische Oxydationswirkung Entflammung ein. Die Chlorsäure ist also, obwohl weniger zum Zerfall

geneigt als die unterchlorige Säure, doch ein sehr energisches Oxydationsmittel; denn, wenn die Chlorsäure einmal zerfällt, wird eine viel grössere Sauerstoffmenge disponibel, als bei der unterchlorigen Säure.

Chlorate.

Die Salze der Chlorsäure oder die **Chlorate** unterscheiden sich von den Hypochloriten sehr wesentlich dadurch, dass ihre wässerigen Lösungen oxydirende Wirkungen nicht ausüben. **Schmelzende** Chlorate sind dagegen ausserordentlich wirksame Oxydationsmittel; ist kein oxydirbarer Stoff in der Schmelze vorhanden, so geben sie, wie wir gesehen haben, ihren Sauerstoff in Gasform ab und verwandeln sich in Chloride (vergl. S. 85 und 99). Wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes vermögen die Chlorate, von denen das Kaliumchlorat das wichtigste ist, die Verbrennung brennbarer Substanzen auch bei Luftabschluss zu unterhalten. Mischungen brennbarer Substanzen (wie Phosphor, Schwefel, Kohle und Kohlenstoffverbindungen) mit Chloraten brennen daher sehr rasch und explosionsartig ab, sobald die Umsetzung an irgend einer Stelle durch einen Funken oder Stoss eingeleitet wird. Diese Eigenschaft der Chlorate, von welcher man in der Brisanztechnik, der Feuerwerkerei und Zündwaarenfabrikation Gebrauch macht, gebietet grosse Vorsicht bei ihrer Behandlung.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$.

Moleculargewicht $HClO_4$ = 99,70. Specifisches Gewicht 1,782. Procentische Zusammensetzung: 63,71 Procent Sauerstoff, 35,29 Procent Chlor, 1,00 Procent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die Ueberchlorsäure ist die beständigste Oxydationsstufe des Chlors; sie pflegt stets bei der Zersetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors zu entstehen. Erhitzt man z. B. Kaliumchlorat, so lassen sich in der Sauerstoffentwickelung (vergl. S. 85 und 99) deutlich zwei Phasen unterscheiden. Bei 352° beginnt das dünnflüssige, geschmolzene Salz zu schäumen und wird nach einiger Zeit zähflüssig; gleichzeitig hört die Sauerstoffentwickelung auf und der Rest des Sauerstoffs entwickelt sich erst bei viel höherer Temperatur. Unterbricht man die Operation nach der ersten Phase, so zeigt sich, dass bereits sämmtliches Kaliumchlorat verschwunden ist, aber neben Chlorkalium enthält dann die Schmelze ein neues, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das **Kaliumperchlorat**, dessen Menge ein wenig grösser ist, als der Gleichung

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

entspricht. Zur Darstellung freier Ueberchlorsäure destillirt man 50 g Kaliumperchlorat mit einer Mischung von 100 g destillirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser aus einer nicht zu kleinen Retorte. Das Destillat wird durch gelindes Erwärmen von etwas darin gelöstem Chlorgas befreit, mit einigen Centigrammen Silbersulfat und Baryumcarbonat versetzt, die geringen Niederschläge jeder für sich abfiltrirt, nachgewaschen und das

Filtrat nochmals destillirt. Dabei geht anfangs fast nur Wasser, dann bei 140° eine Säure vom specifischen Gewichte 1,7 bis 1,8 über, die ungefähr der Zusammensetzung $HClO_4 + 2H_2O$ entspricht. Destillirt man das Kaliumperchlorat mit grösseren Mengen (dem vierfachen Gewichte) concentrirter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz, so erhält man stärkere Ueberchlorsäure; dies ist aber nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln (Erhitzen im Oelbade, Destillation im luftverdünnten Raume) gefahrlos ausführbar; sonst treten leicht Explosionen ein.

Eigenschaften.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure ist eine sehr flüchtige Substanz, die schon unter 100° siedet und bei $15^1/_2$° das specifische Gewicht 1,782 besitzt. Sie entzündet Papier oder Holz mit grosser Heftigkeit und löst sich in Wasser unter Zischen mit starker Erhitzung in jedem Verhältnisse. Sie ist ausserordentlich explosiv und zersetzlich; leichter sind ihre Hydrate zu behandeln, welche viel weniger flüchtig sind, bei Temperaturen von etwa 140 bis 200° sieden und sich beim Aufbewahren unbegrenzt lange halten. Das Hydrat $HClO_4 + 1H_2O$ krystallisirt leicht und schmilzt bei 50°. Die Ueberchlorsäure ist eine sehr starke einbasische Säure, deren Salze sich durch eine ausserordentliche Beständigkeit auszeichnen und durch concentrirte Salzsäure selbst beim Kochen und Abdampfen zur Trockne weder reducirt, noch irgendwie verändert werden. Umgekehrt zersetzt die Ueberchlorsäure die Chloride mit Leichtigkeit: aus einer nicht zu verdünnten Lösung von Chlorkalium fällt sie sofort einen krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat. Diese Reaction dient sowohl zur Erkennung der Ueberchlorsäure, als zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums. Mit Rubidium und Cäsium liefert die Ueberchlorsäure noch schwerer lösliche Salze.

Chlordioxyd, ClO_2, und chlorige Säure, $HClO_2$.

Ein in seinen Eigenschaften an das Stickstoffdioxyd erinnerndes gasförmiges Chlordioxyd ClO_2 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von 20 g Kaliumchlorat mit 90 g krystallisirter Oxalsäure im Wasserbade auf 70°. Es entwickelt sich neben Kohlensäure ein braungelbes Gas, welches sich in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage zu einem explosiven rothen Oele verdichtet. Das Chlordioxyd oder Chlorperoxyd siedet bei + 10° und erstarrt bei — 79° zu einer orangerothen, krystallinischen Masse.

In Wasser ist das Chlorperoxyd leicht löslich und scheint damit auch ein krystallisirtes Hydrat zu bilden, dem aber keine sauren Eigenschaften zukommen. Mit wässerigen Alkalilösungen setzt sich das Chlorperoxyd ganz ebenso um, wie das Stickstoffperoxyd:

$$2KOH + 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3$$
$$2KOH + 2ClO_2 = KClO_2 + KClO_3;$$

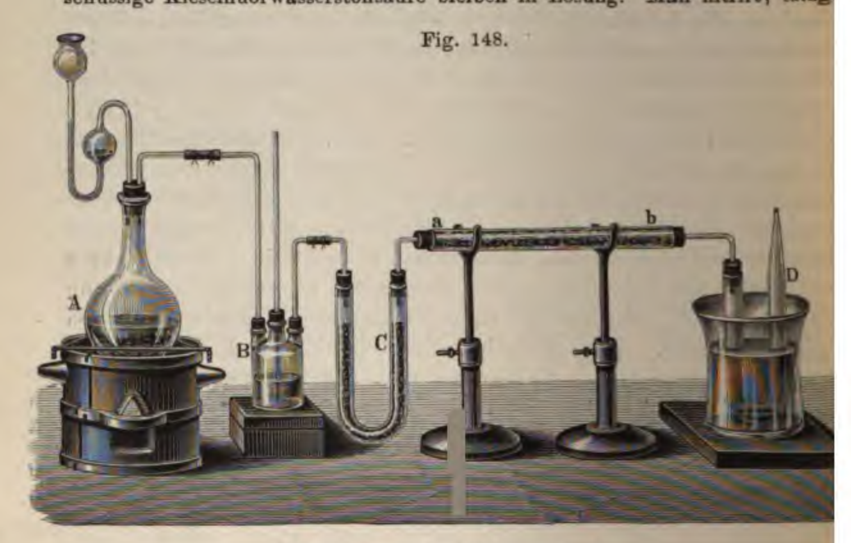
so erhält man aus Chlorperoxyd neben Kaliumchlorat das **Kaliumchlorit**, ein Salz der in freiem Zustande nicht bekannten, der salpetrigen Säure entsprechenden **chlorigen Säure**. Von den Chloriten ist das Silberchlorit, $AgClO_2$, und das Bleichlorit, $Pb(ClO_2)_2$, die beide in gelben Schuppen krystallisiren, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der Chlorsäure.

Zur Darstellung der **Chlorsäure** versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt

Fig. 148.



Darstellung von Chlormonoxyd.

das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässerige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte schwefelsaure Baryum ab, und concentrirt die Auflösung der nun reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupsconsistenz.

Darstellung des flüssigen Chlormonoxydes.

Zur Darstellung des **flüssigen Chlormonoxydes** dient der Apparat Figur 148.

Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300 bis 400° erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges, in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das

Rohr ab selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In D sammelt sich das flüssige Chlormonoxyd an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da es sich sonst vollständig zersetzen würde. A ist das Chlorehtwickelungsgefäss, B eine Waschflasche, C ein Chlorcalciumrohr.

Experimente zur Erläuterung der heftigen detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber ist es nicht rathsam, mit den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff viel zu experimentiren, und dürften folgende Experimente zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Decigramm chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen in einer erwärmten Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredientien trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Ambos oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung. 4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 dg zerriebenes chlorsaures Kalium mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen lässt. 5. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Theilen gelbem Blutlaugensalz, 23 Theilen weissem Rohrzucker und 49 Theilen chlorsaurem Kalium (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa $7^1/_2$ g krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und lässt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflussöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fliessen (Fig. 149).

Fig. 149.



Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es das durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kalium entwickelte Chlortetroxyd, das hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes

Gas, das Chlortetroxyd, welches häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen.

Die Salzsäure erkennt man an ihrem in Salpetersäure unlöslichen Silbersalz und bringt sie als solches zur Wägung. Alle Chlorverbindungen gehen beim Schmelzen mit Aetzkali in Chloride über und können dann in derselben Weise nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt und bestimmt werden. Freies Chlor erkennt man ausserdem an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, Hypochlorite an ihrer energischen Bleichwirkung in alkalischer Lösung, Chlorate daran, dass die an sich nicht oxydirenden Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln und energische Oxydationswirkungen zeigen. Besonders charakteristisch für Chlorsäure ist folgendes Verhalten: die mit verdünnter Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuerte Lösung wird mit Indigocarmin (sogenannte Indigolösung) blau gefärbt. Die Farbe schwindet beim Stehen in der Kälte nicht, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen wässeriger schwefliger Säure zufügt. Die Chlorite unterscheiden sich von den Hypochloriten dadurch, dass sie durch Arsentrioxyd nicht zerstört werden und daher auch nach Zugabe dieser Substanz noch ihre Bleichwirkungen ausüben. Die Perchlorate endlich sind die einzigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche beim Kochen und Abdampfen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert werden. Ausser durch ihre schwer löslichen Alkalisalze (S. 310) lässt sich also die Ueberchlorsäure auch daran erkennen, dass ein solcher Abdampfrückstand beim Erhitzen auf hohe Temperatur noch Sauerstoff entwickelt und in Chloride übergeht. Freies Chlor titrirt man mit Thiosulfat (S. 272).

Verbindungen des Chlors mit Stickstoff und mit Schwefel.

Das Chlor wirkt zwar nicht auf freien Stickstoff, wohl aber auf seine Verbindungen mit Sauerstoff und mit Wasserstoff ein, wobei sich neue Stoffe bilden, welche Stickstoff, Chlor und ausserdem meist noch Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten.

Nitrylchlorid.

Das Nitrylchlorid (Nitroylchlorid, Nitroxylchlorid), NO_2Cl, bildet sich durch Vereinigung von Stickstoffperoxyd mit Chlorgas bei höherer Temperatur:

$$2\,NO_2 + Cl_2 = 2\,NO_2Cl\,.$$

Auch das Stickoxyd vereinigt sich mit Chlorgas direct nach der Gleichung:

$$2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl$$

zu **Nitrosylchlorid** $NOCl$, welches noch bequemer aus Bleikammerkrystallen (S. 266) durch Erwärmen mit Kochsalz erhalten wird. Diese beiden Chloride sind als Abkömmlinge der Salpetersäure, NO_2–OH und der salpetrigen Säure, NO–OH, zu betrachten, entstanden durch Eintritt von Chlor für Hydroxyl. Man betrachtet sie daher als die **Chloride** der Salpetersäure bezw. der salpetrigen Säure. Solche **Säurechloride**, von denen wir noch viele kennen lernen werden, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Wasser meist sehr schnell und lebhaft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Rückbildung der entsprechenden Säuren reagiren. So geht denn auch das Nitrylchlorid mit Wasser in Salpetersäure, das Nitrosylchlorid in salpetrige Säure über:

Nitrosylchlorid.

$$NO_2Cl + H_2O = HNO_3 + HCl;$$
$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl.$$

Beide Chloride sind gelbe Gase, bei niederer Temperatur gelbrothe Flüssigkeiten. Das Nitrylchlorid, NO_2Cl, siedet bei $+5^0$, das Nitrosylchlorid bei -8^0.

Die Oxychloride des Stickstoffs wirken bei Gegenwart von etwas Wasser auf Metalle sehr lebhaft ein. Man macht davon Gebrauch, indem man durch Mischen von Salzsäure mit Salpetersäure ein Lösungsmittel herstellt, welches wegen seines Gehaltes an Nitrosylchlorid und freiem Chlor sehr viele Metalle zu lösen imstande ist. Da auch der „König der Metalle“, das Gold, durch diese Mischung leicht gelöst wird, hat sie von den Chemikern des Mittelalters den Namen **Königswasser** (*aqua regia*) erhalten. Man stellt das Königswasser durch Mischen von 4 bis 6 Theilen concentrirter Salzsäure mit einem Gewichtstheil Salpetersäure her.

Königswasser.

Producte von wesentlich anderem Charakter werden erhalten, wenn man Chlor oder unterchlorige Säure auf Salmiak einwirken lässt. Während das freie Ammoniak durch Chlor oder unterchlorige Säure in Stickgas verwandelt wird (Seite 158 und 165), liefern die Ammoniumsalze bei gleicher Behandlung äusserst explosive Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung haben, häufig ausser Chlor und Stickstoff auch noch Wasserstoff enthalten, aber unter dem Sammelnamen **Chlorstickstoff** zusammengefasst werden. Der Stickstoff scheint mit dem Chlor die beiden Verbindungen NCl_3 und NCl_5 zu bilden; der genauen Untersuchung dieser Substanzen stand bis jetzt ihre ausserordentliche Explosivität im Wege; **Dulong**, der 1811 den Chlorstickstoff entdeckte, verlor dabei ein Auge und drei Finger; auch **Davy** und **Faraday**, obwohl mit der Gefährlichkeit dieses Körpers schon bekannt, trugen bei ihren Untersuchungen 1813 nicht unerhebliche Verletzungen davon. Nach **Hentschel** lassen sich 10procentige Lösungen des Chlorstickstoffs in Benzol ohne Gefahr behandeln. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5procentige Aetznatronlösung (1 Liter) mit über-

Chlorstickstoff.

schüssiger 10procentiger Salmiaklösung (100 ccm) und giebt sofort zu der durch in Tröpfchen ausgeschiedenen Chlorstickstoff getrübten Flüssigkeit Benzol (120 ccm). Beim sanften Umschütteln wird der Chlorstickstoff vom Benzol aufgenommen.

Eigenschaften des Chlorstickstoffs.

Chlorstickstoff bildet ein hellgelbes Oel vom specifischen Gewicht 1,7, welches auf viele, namentlich organische Körper energisch chlorirend einwirkt, wobei durch die Reactionswärme der Rest des Chlorstickstoffs zu heftiger Explosion veranlasst wird. Mit Sicherheit bewirkt Terpentinöl sowie Phosphor eine solche Explosion; aber auch Fettspuren, Staubtheilchen u. a. m. können sie leicht hervorrufen; da der Chlorstickstoff ausserdem durch Erhitzen sowie durch Stoss explodirt, so ist er in unverdünntem Zustande sehr gefährlich zu handhaben. Er besitzt einen stechenden Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich; er spaltet sich in wässeriger Lösung theilweise wieder in Ammoniak und unterchlorige Säure:

$$NCl_3 + 3\,H_2O = NH_3 + 3\,HOCl\,.$$

In Folge dessen ist die Wirkung des Chlorstickstoffs in wässeriger Lösung auf Arsentrioxyd dieselbe, wie die von drei Molecülen unterchloriger Säure (S. 308). Weil somit die Reaction zwischen Salmiak und Natriumhypochlorit umkehrbar ist (vergl. S. 148), wird die Bildung des Chlorstickstoffs aus diesen Substanzen erst dann annähernd vollständig, wenn man der Mischung durch Ausschütteln mit Benzol den bereits gebildeten Chlorstickstoff sogleich entzieht. Beim längeren Stehen mit Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff unter Stickgasentwickelung vollständig; man findet schliesslich nur Salzsäure und etwas salpetrige Säure im Rückstande.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor direct in mehreren Verhältnissen. Die beständigste dieser Verbindungen ist das Schwefelchlorür, $S_2Cl_2 = 134,0$, welches 52,50 Procent Chlor und 47,50 Procent Schwefel enthält. Das Schwefelchlorür wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Retorte mit geschmolzenem Schwefel dargestellt; es destillirt dabei über und verdichtet sich beim Abkühlen zu einer bei 180° siedenden rothgelben Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem specifischen Gewicht 1,69. Das Schwefelchlorür ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Procent aufnimmt; es findet daher technische Anwendung zum Schwefeln (Vulcanisiren) des Kautschuks. Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

Chlorschwefel.

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 3\,S + 4\,HCl\,.$$

Schwefelchlorür löst bei niederer Temperatur grosse Mengen von Chlorgas, welche beim Erwärmen der Lösung wieder entweichen. Trotzdem scheint es sich hier nicht nur um eine physikalische Lösung des Gases zu handeln, sondern um eine chemische Vereinigung. Bei 0° gesättigte

Lösung von Chlor in Schwefelchlorür hat das specifische Gewicht 1,62 und entspricht in seiner Zusammensetzung einem Schwefeldichlorid, SCl_2; sie hat eine dunkelrothe Farbe. Bei — 25° erhält man eine noch viel chlorreichere Lösung, welche nach der Formel SCl_4 zusammengesetzt ist, also ein Schwefeltetrachlorid darstellt. Die Annahme, dass in dem Schwefeldichlorid und Schwefeltetrachlorid chemische Verbindungen vorliegen, wird durch den Umstand gestützt, dass diese Substanzen mit einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und mit den Chloriden des Arsens bezw. des Zinns krystallisirende Additionsproducte bilden. Schwefeltetrachlorid zersetzt sich mit Wasser ohne Schwefelabscheidung:

$$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl .$$

Thionylchlorid.

Das Chlorid der schwefligen Säure, Thionylchlorid, $SOCl_2$ = 118,07, bildet sich aus Schwefeldioxyd sowie aus Calciumsulfit mit Phosphorpentachlorid und ist eine stechend riechende, bei + 78° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,676; das Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 = 134,0, wird durch Addition von Chlorgas an Schwefeldioxyd dargestellt. Sulfurylchlorid hat ein specifisches Gewicht von 1,67 bei 20° und das Lichtbrechungsvermögen 1,44, siedet bei 69° und dissociirt oberhalb 160° (Pawlewski). Die bequemste Darstellung besteht darin, dass man das Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Eis in ein Gefäss leitet, welches Campher enthält; es bildet sich eine flüssige Mischung beider Substanzen, in welche man nunmehr Chlorgas einleitet; da der Campher dabei unverändert bleibt, so kann die Vereinigung sehr grosser Mengen der beiden Gase durch eine kleine Menge von Campher vermittelt werden. Ohne eine solche vermittelnde Substanz erfolgt die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlorgas nur im directen Sonnenlicht. Thionylchlorid wie Sulfurylchlorid zersetzen sich mit Wasser leicht, aber ohne besondere Heftigkeit, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Säuren (schweflige Säure bezw. Schwefelsäure).

Sulfurylchlorid.

Die Schwefelsäure enthält als zweibasische Säure zwei Hydroxyle, von denen im Sulfurylchlorid beide durch Chlor ersetzt sind. Wesentlich andere Eigenschaften, als dieses Chlorid der Schwefelsäure, hat deren Halbchlorid, das Sulfuryloxychlorid oder die Chlorsulfonsäure (Schwefelsäuremonochlorhydrin). Die Chlorsulfonsäure, $Cl-SO_2-OH$, zersetzt sich mit Wasser sofort unter sehr heftiger Erhitzung, da ihr der Charakter einer der Schwefelsäure nahestehenden, sehr starken einbasischen Säure zukommt, während dem wasserstofffreien Sulfurylchlorid Säureeigenschaften vollkommen abgehen. Sie bildet sich durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorwasserstoff

Chlorsulfonsäure.

$$SO_3 + HCl = Cl-SO_2-OH ,$$

und wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum von 80 Procent SO_3 (S. 271) und nachfolgende Destillation gewonnen.

Die Chlorsulfonsäure besitzt ein Moleculargewicht von 115,65, enthält 41,20 Procent Sauerstoff, 30,42 Procent Chlor, 27,52 Procent Schwefel, 0,86 Procent Wasserstoff, siedet bei 158° und besitzt das specifische Gewicht 1,72 bei 18°. Die Chlorsulfonsäure wirkt auf viele wasserstoffhaltige Substanzen sehr stark sulfurirend ein, wie wir dies bereits bei dem Ammoniak gesehen haben (S. 286); namentlich bei solchen organischen Verbindungen, welche durch die einfache Wirkung der Schwefelsäure nicht in Sulfonsäuren umgewandelt werden, macht man von dieser Eigenschaft der Chlorsulfonsäure Gebrauch. Wählen wir als Beispiel einer solchen sulfurirbaren organischen Substanz das Benzol, C_6H_6, so verläuft die Reaction nach folgendem Schema:

$$C_6H_6 + Cl{-}SO_3H = C_6H_5{-}SO_3H + HCl,$$

das Benzol löst sich in der Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwickelung auf und beim Eintragen in Wasser erhält man Benzolsulfosäure, $C_6H_5{-}SO_3H$. In der Technik benutzt man statt reiner Chlorsulfonsäure häufig ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit geschmolzenem und dann gepulvertem Kochsalz.

Pyrosulfurylchlorid.

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des Phosgens (siehe unten bei Kohlenstoff), siedet bei 146° und bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,82 bei 18°. Da dieses Chlorid keinen Säurecharakter mehr besitzt, so zersetzt es sich mit Wasser nur langsam.

Selenchlorür, Selentetrachlorid.

Das Selen bildet mit Chlor ebenfalls mehrere Verbindungen, die aber eine von den entsprechenden Schwefelverbindungen abweichende Beständigkeit besitzen. Das Selenchlorür ist eine braune, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, das Selentetrachlorid, $SeCl_4$, bildet gelbe, ganz beständige Krystalle. Das Chlorid der selenigen Säure, $SeOCl_2$, ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2,4, die in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei + 10° schmilzt.

Brom.

Zeichen Br. Atomgewicht Br = 79,34. Moleculargewicht: Br_2 = 158,68. Specifisches Gewicht des Dampfes bei nicht zu hoher Temperatur (Luft = 1) : 5,4 (berechnet für Br_2: 5,5). Specifisches Gewicht des flüssigen Broms bei 0° (Wasser = 1): 3,187.

Vorkommen.

Das Brom findet sich in der Natur sehr verbreitet, aber nirgends in grösserer Menge. Es begleitet das Chlor und kommt wie dieses nicht in freiem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Metallen, in Form von Bromiden vor. So enthalten z. B. die Silbererze von Mexico und von Chile neben Chlorsilber auch Bromsilber und fast in jedem natürlichen Salzwasser, sowohl in allen an Chloriden reichen Mineralwässern, als auch im Seewasser lassen sich stets kleine Mengen von

s Oceans beträgt dieser Bromgehalt
abgeschlossenen Meeresbecken, z. B.
lich mehr davon. Diese Anreicherung
eren Salzgehalt solcher Becken zu-
ursacht, dass Meerwasser zur Kry-
i sich die verhältnismässig schwerer
die Mutterlauge aber mit Bromiden
ge dürften bei vielen Soolquellen und
r einen reicheren Bromgehalt sein, wie
dsquelle (Heilbrunn in Oberbayern), in
Rheinprovinz), Kissingen (Unterfranken),
rthwich (England), sowie an verschiedenen
ntlich in Ohio, finden. Die bromreichsten
enn in der Natur oder in der Industrie die
ändig zur Trockne gelangen. — In sehr
Brom auch im thierischen Körper normal
iden reichen thierischen Flüssigkeiten zu be-
men für den menschlichen Organismus eine
t (wie wir dies vom Jod wissen), ist nicht be-
pflanzen und Seethiere enthalten mehr Brom,
Meeres entspricht.

Darstellung.

es Broms findet jetzt ausschliesslich in Mittel-
ordamerika statt. In Deutschland lehnt sich
an die Stassfurter Carnallitindustrie an
eren Endlaugen neben sehr viel Chlormagnesium
om (in Form von Brommagnesium) enthalten,
gas in Freiheit gesetzt wird.

welcher für die Aufarbeitung solcher bromhaltigen
en bestimmt ist, zeigt die Figur 150 (a. f. S.). Der
der Einwirkung von Chlor auf die bromhaltige Mutter-
continuirlich. Durch *a* tritt die Chlormagnesiumlauge
e Sandsteinscheibe *b* und vertheilt sich durch die durch-
leichmässig über die ganze Fläche des mit Kugeln an-
A. Hier findet die Bromentwickelung statt:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2\,.$$

auge fliesst durch das Rohr *d* ab und wird durch einen
n den letzten gelösten Mengen Chlor und Brom befreit.
strome, welcher durch das weite Rohr *d* in den Thurm *A* auf-
sich frisches Chlorgas bei, welches in dem Generator *D* ent-
Das freie Brom entweicht durch das Rohr *o* dampfförmig und
ich zugleich mit Wasser grösstentheils in dem Condensations-
hier noch entweichenden Dämpfe werden in dem mit feuchten
en gefüllten Gefässe *C* absorbirt.

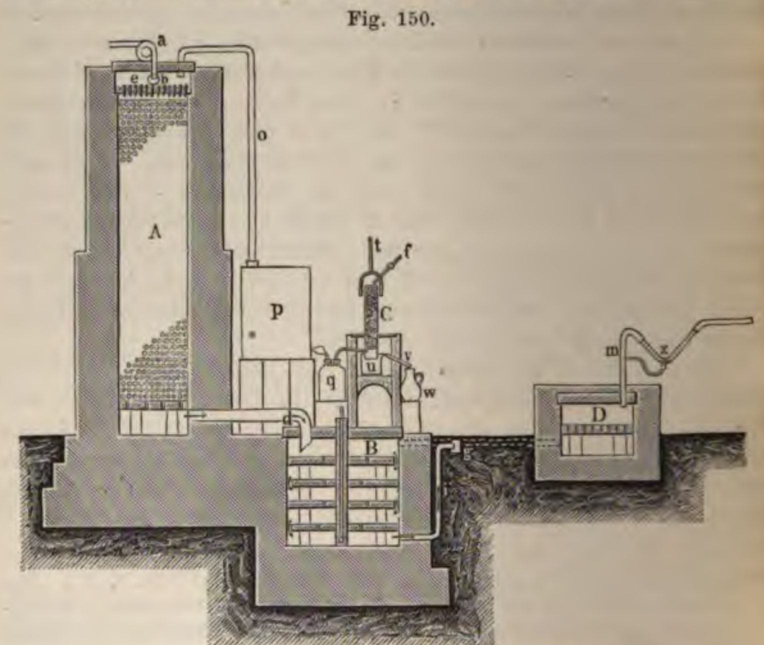
elle von Chlorgas kann auch eine Mischung von Schwefel-
raunstein verwendet werden, um das Brom aus den Laugen
zu setzen; diese Substanzen pflegte man früher immer an-

zuwenden, wenn es sich darum handelte, aus den Mutterlaugen von der Kochsalzgewinnung aus Meerwasser[1]) oder von der Badesalzdarstellung aus Mineralquellen, oder auch von der Jodgewinnung aus Tang-Aschen das Brom in kleinerem Maassstabe abzuscheiden. Diese kleinen Betriebe sind indess jetzt grösstentheils verschwunden.

Eigenschaften.

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack

Fig. 150.



Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen.

und sehr ätzender Beschaffenheit. Es siedet bei 63° und geht in einen gelbrothen Dampf über, welcher bis zu einer Temperatur von etwa 300° fast ausschliesslich aus Molecülen Br_2 besteht. Bei höherer Temperatur sind diese zweiatomigen Molecüle unbeständig; sie beginnen zu dissociiren (vgl. S. 44) und bei Weissgluth nimmt der Bromdampf bereits ein so anomal grosses Volumen ein, dass 40 Volumprocente dieses heissen Dampfes aus den einatomigen Molecülen Br bestehen müssen. Auch bei niederer Temperatur lassen sich die zweiatomigen Molecüle des Bromdampfes nach der Gleichung

$$Br_2 = 2\,Br$$

[1]) Eine derartige Saline mit Gewinnung von Brom als Nebenproduct bestand z. B. auf der Nordseeinsel Wangeroog.

alten, wenn man den Dampf der Einwirkung des Lichtes oder des ductionsfunkenstromes aussetzt; indessen erreicht hier die Dissciation weniger hohe Beträge. Die Farbe des flüssigen Broms, welches ch auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verflüchtigt (seine ampftension beträgt bei 18° bereits 153 mm Quecksilberdruck), hellt ch beim Abkühlen merklich auf, bis das Brom zu einer blätterigrystallinischen Masse erstarrt. Der Erstarrungspunkt wird ausser-dentlich verschieden gefunden, je nach der Reinheit des Broms. Der chmelzpunkt ganz reinen Broms liegt bei — 7°, aber schon geringgige Verunreinigungen drücken ihn ausserordentlich stark herab.

Löslichkeit; Bromhydrat.

In Wasser ist Brom ziemlich schwer löslich. Die wässerige esättigte Lösung, die etwa 3 Procent Brom enthält, ist gelb und wird m Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter + 4° in erührung, bildet das Brom ein rothes, krystallinisches Hydrat, welches rst bei + 15° bis 20° zersetzt wird und sonach beständiger ist, als as Chlorhydrat (S. 294); seine Zusammensetzung ist anscheinend eine chwankende. In Salzsäure ist das Brom reichlicher löslich als in Vasser: 100 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,15 lösen bei 2° 36 g Brom. Mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und verflüssigtem chwefeldioxyd ist das Brom in jedem Verhältnisse mischbar.

Chemisches Verhalten.

Das Brom hat in chemischer Hinsicht eine ausserordentlich grosse ehnlichkeit mit dem Chlor und vereinigt sich gleich diesem mit vielen etalloiden und den meisten Metallen leicht, bisweilen unter Feuerrscheinung; doch ist das Brom in den so entstehenden Verbindungen eist weniger fest gebunden, als das Chlor in den Chloriden. Die etallbromide, welche im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältissen eine grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden besitzen, werden aher durch freies Chlor leicht zersetzt:

$$2\,AgBr + Cl_2 = 2\,AgCl + Br_2\,.$$

Unterschiede der Bromide von den Chloriden.

Von diesem Verhalten der Metallbromide macht man Gebrauch ei der Darstellung des Broms (vgl. oben). Was die Löslichkeit der romide anbetrifft, so ist diese der Löslichkeit der Chloride ähnlich, ber nicht gleich. Die Chloride des Bleies und des Silbers gelten für nlöslich, ebenso deren Bromide. Vergleicht man aber diese Salze mit inander genauer, so zeigt sich, dass sie alle eine gewisse Wasserslichkeit besitzen: diese ist bei den Bromiden noch viel geringer, als ei den Chloriden. Die Chloride der Alkalimetalle sind leicht löslich, hre Bromide noch leichter löslich; die Chloride des Magnesiums und alciums sind zerfliesslich, ihre Bromide noch zerfliesslicher.

Auch das Brom hat, wie das Chlor, grosse Neigung, sich mit asserstoff zu verbinden, und wirkt daher auf organische Substanzen ei Wasserausschluss meist substituirend (bromirend), bei Gegenart von Feuchtigkeit aber oxydirend ein. In Folge dessen wirkt

das Brom auch **desinficirend** und **bleichend**, letzteres freilich in geringerem Maasse als das Chlor. So bildet das Brom z. B. mit Stärkemehl eine charakteristische **orangerothe** Verbindung, so dass also alle stärkemehlhaltigen organischen Stoffe durch Brom nicht gebleicht, sondern orangeroth gefärbt werden.

Physiologische Wirkung: Aetzwirkung freien Broms.

Die physiologischen Wirkungen des flüssigen Broms, des Bromwassers und des Bromdampfes sind äusserst heftige, da freies Brom in Folge seiner grossen Reactionsfähigkeit **stark ätzend** wirkt. Viel milder ist die Wirkung der Bromide, bei denen diese Aetzwirkung fehlt. Bromide können in ziemlich grossen Dosen eingenommen werden und zeigen eine specifische Bromwirkung, die bei der Aufnahme von **freiem** Brom in den Organismus wegen der kolossalen Aetzwirkung kaum beobachtet werden kann. Diese specifische Bromwirkung besteht in einer Herabsetzung der Nerventhätigkeit und Gehirnthätigkeit, welche zum Schlafe disponirt. Diese Wirkungen, welche, wenn auch in weniger auffallender Weise, durch Eingabe von Chloriden in grossen Mengen (Seebäder, Salzluft) ebenfalls erzielt werden können, sind zweifellos bei den Verbindungen des Broms in viel stärkerem Maasse ausgeprägt, als bei denjenigen des Chlors, wenigstens wenn wir von den organischen Chloriden (Chloräthyl, Chloroform) absehen.

Specifische sedative Wirkung der Bromide.

Production.

Von Brom werden überhaupt im Jahre etwa 900 Tonnen erzeugt, davon zwei Drittel in den Kaliwerken Mitteldeutschlands. Die Kalifabriken und Kalisalzbergwerke in Stassfurt-Leopoldshall, Neu-Stassfurt, Bernburg, Westeregeln, Aschersleben und Vienenburg sind gegenwärtig die einzigen Fabrikationsstätten von Brom in Europa. Der Absatz dieser Bromfabriken für 1896 betrug $470\frac{1}{2}$ Tonnen, im Jahre 1897 $490\frac{1}{2}$ Tonnen; die Production könnte noch wesentlich erhöht werden, wenn der Bedarf an Brom wüchse. Im Uebrigen existirt eine Bromfabrikation nur noch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche sich erst in den letzten Jahren nach dem Vorbilde der deutschen Fabriken einigermaassen entwickelt hat.

Versand und Verwendung.

Brom kann nur in Glasflaschen versandt werden, was bei der aggressiven Natur dieser Flüssigkeit mit grossen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Die Hauptmenge des Broms, welche als Ausgangsmaterial für Bromnatrium und Bromkalium dienen soll, wird daher am Fabrikationsorte schon in festes wasserhaltiges Bromeisen übergeführt, welches gefahrlos versandt werden kann. Wo Brom als Desinfectionsmittel verwendet werden soll, bringt man es nach **Frank** auch dadurch in eine handliche feste Form, dass man das flüssige Brom von poröser Kieselsäure (natürlichem Kieselguhr) aufsaugen lässt und dieses „feste Brom“ (*Bromum solidificatum*) in Stangenform in den Handel bringt. Eine grosse Menge von Brom wird aber in Form von Bromiden (Natriumbromid, Kaliumbromid, Rubidiumbromid) als Beruhigungsmittel genossen. Ferner ist der Verbrauch für photographische Trockenplatten (Bromsilbergelatineplatten), sowie für organische Brompräparate nennenswerth. Diese organischen Brompräparate

Bromum solidificatum.

3romoform, Bromäthyl, bromirte Phtaleïne) finden in der Chemie er Farbstoffe und der medicinischen Präparate theils als Zwischenroducte, theils als Endproducte Anwendung.

Experimente.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen avon in einen grossen leeren Glaskolben von weissem Glase, wobei sich erselbe sehr rasch mit Bromdampf erfüllt. Lässt man Bromdampf auf tärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die tärke eine schön orangerothe Färbung an. Um endlich zu zeigen, dass das rom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet ian in eine wässerige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, odurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freiem Brom animmt. Schüttelt man hierauf mit Aether, so nimmt er das Brom auf, rbt sich daher orange und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. uf diese Weise kann das Brom in allen löslichen Brommetallen nachewiesen werden, wobei man sich anstatt des Chlorgases auch des Chlorassers bedienen kann, welches man in nicht zu grossem Ueberschusse der u untersuchenden Lösung zugiebt. Ferner übergiesst man etwas Bromatrium in einem trockenen Reagirrohre mit concentrirter Schwefelsäure nd beobachtet die bei gelindem Erwärmen auftretenden Erscheinungen gl. S. 326 und 333).

Nachweis.

Prüfung und Reinigung.

Das käufliche Brom enthält meist Chlor (in Form von Chlorbrom), elches durch Rectification über etwas Bromeisen oder Bromkalium ehr vollständig entfernt werden kann. Schwer ist dagegen ein jodaltiges Brom zu reinigen; ein solches wird am besten verworfen, da ie Kaliindustrie stets absolut jodfreies Brom zu liefern imstande ist, eil Jod in ihren Ausgangsmaterialien ganz fehlt. Organische Subtanzen im Brom erkennt man durch Lösen in Natronlauge, wobei sie bromoformartig riechenden Tropfen zurückbleiben; durch sorgfältige ectification sind sie als schwerer flüchtig zurückzuhalten.

Geschichtliches.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier in den Mutterlaugen er Meerwasserindustrie aufgefunden, später aus Kelp (vgl. bei Jod) als ebenproduct des Jods, aus Salinenmutterlaugen und dann erst aus Meerassermutterlaugen technisch dargestellt. 1864 nahm Frank die Verrbeitung der Carnallitendlaugen in Angriff; diese Stassfurter Methode ist ur Verarbeitung bromreicher Salinenmutterlaugen auch nach Nordamerika bertragen worden.

Bromwasserstoff, HBr.

ynonyma: Acidum hydrobromicum; Acide hydrobromique (franz.).

Moleculargewicht HBr = 80,34. Absolutes Gewicht: 1 Liter wiegt unter Normalbedingungen 3,6167 g. Procentische Zusammensetzung: 98,76 Procent Brom, 1,24 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 50 ccm Wasserstoff und 0,3572 g Brom.

Bildung.

Bromwasserstoff bildet sich in derselben Weise wie Chlorwasserstoff durch Vereinigung von Brom mit Wasserstoff, durch Einwirkung

von Brom auf Kohlenwasserstoffe (am besten bei Gegenwart von Eisenbromür):

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br_2} = \underset{\text{Dibrombenzol}}{C_6H_4Br_2} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2\,HBr},$$

und durch Zersetzung von Bromiden durch wenig Wasser:

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2\,HBr.$$

Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide bildet sich Bromwasserstoff, das Gas lässt sich aber auf diese Weise nicht darstellen, weil es sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht auflöst, auf concentrirte aber im Gegensatze zum Chlorwasserstoff chemisch einwirkt (vgl. S. 333).

Darstellung von Bromwasserstoffgas.

Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases bedient man sich des in Figur 151 abgebildeten Apparates. In den Kolben giebt man 100 g trockenes Benzol und einige Gramm wasserfreies Eisenbromür (in Ermangelung von Eisenbromür kann man auch sehr feines Eisenpulver oder Aluminiumpulver anwenden) und lässt durch den zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter allmählich 135 ccm Brom eintropfen. Die Mischung erwärmt sich sofort und muss daher, damit kein Benzol oder Brom überdestillirt, in kaltes Wasser eingestellt werden; ist erst die Hälfte des Broms zugetropft (Bildung von Monobrombenzol), so verläuft die Reaction so ruhig, dass diese Vorsicht nicht mehr nothwendig ist. Um das in sehr gleichmässigem Strome entwickelte Gas von mitgerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient das an den Kolben angeschlossene U-Rohr (Figur 151). Die erste Hälfte dieses Rohres wird mit Eisenbromid, $FeBr_3$, angefüllt, die zweite mit Anthracen, einem festen Kohlenwasserstoffe. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt.

Fig. 151.



Darstellung von Bromwasserstoffgas.

Darstellung wässeriger Bromwasserstoffsäure.

Zur Darstellung wässeriger Bromwasserstoffsäure leitet man das Gas in einen Kolben und giebt mit Hülfe einer Spritzflasche nach und nach kleine Mengen von Wasser hinzu; in dieser Weise vermeidet man das Zurücksteigen des Wassers in den Entwickelungsapparat, welches unfehlbar eintritt, wenn man das Gasleitungsrohr direct in reines

Wasser eintauchen lässt. Um eine ganz concentrirte wässerige Lösung des Gases zu erhalten, muss man den Kolben in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abkühlen; bei so niederer Temperatur nimmt das Wasser ausserordentlich grosse Mengen des Gases auf.

Verdünnte wässerige Lösungen von Bromwasserstoff lassen sich auch einfach dadurch erhalten, dass man flüssiges Brom mit dem zehnfachen Gewichte Wasser übergiesst, in die Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung einleitet, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt:

$$Br_2 + H_2S = 2HBr + S.$$

Aeltere, weniger empfehlenswerthe Methoden zur Darstellung von Bromwasserstoff sind: Zersetzung von Bromiden mit concentrirter Phosphorsäure:

$$NaBr + H_3PO_4 = HBr + NaH_2PO_4;$$

Einwirkung von Brom auf rothen Phosphor bei Gegenwart von wenig Wasser:

$$2P + 5Br_2 + 6H_2O = 10HBr + 2HPO_3;$$

Einwirkung von Brom (10 ccm) auf Natriumsulfit (60 g) und wenig Wasser (10 ccm):

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr;$$

endlich Destillation von Bromnatrium (50 g) mit einer Mischung von Schwefelsäure (50 g) und Wasser (25 ccm); nach der letzten Methode kann nur eine wässerige Säure erhalten werden.

Eigenschaften.

Das Bromwasserstoffgas unterscheidet sich von dem ihm sehr ähnlichen Chlorwasserstoff zunächst durch seine Schwere. Auch die wässerige Säure ist durch ein sehr hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet. Eine 10 procentige Säure hat bereits das specifische Gewicht 1,075, eine 20 procentige 1,16, eine 30 procentige 1,25, eine 40 procentige 1,39 und die bei Zimmertemperatur gesättigte Säure, welche nahezu 50 Procent Bromwasserstoff enthält, ist mehr als $1^1/_2$ mal so schwer als Wasser (specifisches Gewicht 1,52). Die in der Kälte mit dem Gase gesättigte Säure (vgl. oben) ist noch erheblich reicher an Bromwasserstoff, enthält bei einem specifischen Gewichte 1,78 im Kubikcentimeter 1,46 g Bromwasserstoff und entspricht annähernd der Formel:

$$HBr + H_2O \text{ (berechnet 82,0 Procent HBr).}$$

Erwärmt man eine solche concentrirte Säure, so verhält sie sich analog der concentrirten Salzsäure (S. 304); sie giebt Bromwasserstoffgas ab und siedet dann constant bei 126°. Die bei dieser Temperatur übergehende Säure enthält 48,2 Procent HBr und zeigt ein specifisches Gewicht von 1,49 bei 14°, ist aber keine chemische Verbindung, was schon daraus hervorgeht, dass die Zusammensetzung des Destillates

eine andere wird, sobald man, statt unter dem Normaldrucke von 760 mm, bei vermindertem oder erhöhtem Drucke destillirt. In der Kälte scheidet die concentrirte Bromwasserstoffsäure bisweilen ein Hydrat vom Schmelzpunkt — 11° krystallinisch ab, welches der Zusammensetzung $HBr + 2H_2O$ entspricht.

Physikalische Constanten des Bromwasserstoffgases.

Auch das wasserfreie Bromwasserstoffgas lässt sich in fester und flüssiger Form erhalten; der Schmelzpunkt liegt aber bereits bei —87°, der Siedepunkt bei —73°.

Chemisches Verhalten.

Das Gas wie die wässerige Säure röthen Lackmuspapier selbst in grösster Verdünnung sehr energisch und gleichen in chemischer Hinsicht der Salzsäure so vollkommen, dass es nur nöthig ist, die wenigen Punkte hervorzuheben, in denen sich die Bromwasserstoffsäure von der Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Entsprechend dem höheren Moleculargewichte des Bromwasserstoffs verbraucht eine Bromwasserstoffsäure zur Neutralisation eine viel geringere Alkalimenge, als eine Salzsäure von gleichem specifischen Gewicht. Ferner neigt die Bromwasserstoffsäure zur Gelbfärbung, da sie reducirende Eigenschaften besitzt und durch Abgabe von Wasserstoff an reducirbare Substanzen leicht der Zersetzung anheimfällt, wobei sich freies Brom bildet. Auch die Verbindungen der Bromwasserstoffsäure mit Basen, welche unter Wasseraustritt entstehen, die Bromide der Metalle, sind öfters gefärbt, im Gegensatz zu den meist ganz farblosen Chloriden. So hat z. B. das Bromsilber eine deutlich gelbliche Färbung, während Chlorsilber im reinen Zustande vollkommen weiss ist. Gegen Chlorgas oder Chlorwasser verhält sich die freie Bromwasserstoffsäure genau so, wie die Metallbromide (S. 321), sie wird zersetzt nach der Gleichung:

$$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2 .$$

Auch concentrirte Schwefelsäure oxydirt den Bromwasserstoff zu freiem Brom (vgl. S. 333):

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O .$$

Dies ist der Grund, weshalb man Bromwasserstoffgas nicht aus Bromiden mit Schwefelsäure darstellen kann (S. 324).

Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Während die Verbindung des Broms mit Wasserstoff weniger beständig ist als die Salzsäure, sind die Oxysäuren des Broms, obwohl im Uebrigen in der Zusammensetzung wie im Verhalten den entsprechenden Chlorverbindungen analog, nicht in dem Maasse zum Zerfall geneigt. Das Brom hat eine etwas stärkere Affinität zum Sauerstoff als das Chlor.

Unterbromige Säure.

Durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser erhält man eine ungefähr 8 procentige Lösung von unter-

bromiger Säure, welche sich im luftverdünnten Raume bei etwa 40° ohne Zersetzung destilliren lässt. Ihre Alkalisalze entstehen leicht durch Lösen von Brom in kalter Alkalilauge und finden in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel (z. B. zur Ueberführung von Chromhydroxyd in Chromsäure), in der organischen Chemie als Bromirungsmittel (Darstellung von Eosin aus Uranin, von Zimmtsäure und Bromoform aus Benzalaceton), in der Textilindustrie hier und da auch als Bleichmittel Verwendung.

Bromsäure.

Chlormonoxyd oxydirt Brom bei Gegenwart von Wasser zu Bromsäure, $HBrO_3$, welche aber im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, in wässeriger 50procentiger Lösung eine farblose, geruchlose, stark saure und stark oxydirende Flüssigkeit darstellt. Ihre Salze entstehen, ausser durch Erhitzen der Hypobromite, auch beim Schmelzen von Bromiden mit Chloraten:

$$KBr + KClO_3 = KCl + KBrO_3 ;$$

diese Umsetzung zeigt recht deutlich, dass das Brom eine grössere Neigung zur Verbindung mit Sauerstoff hat, als das Chlor. Die Bromate sind recht beständig und zeigen keine Neigung, in Perbromate überzugehen; die Ueberbromsäure ist daher eine kaum bekannte Verbindung.

Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

Bromstickstoff.

Brom bildet mit Ammoniaksalzen bei Gegenwart von Wasser, ebenso wie das Chlor, explosive Verbindungen. Auch durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Bromkalium auf Chlorstickstoff wird ein explosives dunkelrothes Oel erhalten, dessen Dampf die Schleimhäute stark angreift; man spricht dieses Oel als Bromstickstoff an. Harmloserer Natur sind die Verbindungen des Broms mit Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, das Nitrosylbromid, $NOBr$ (Siedepunkt etwa — 2°), und das Nitrylbromid, NO_2Br, dunkle, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten.

Bromschwefel.

Schwefel löst sich in flüssigem Brom unter geringer Wärmeentwickelung; die tiefrothe Flüssigkeit siedet nicht constant, aber die bei etwa 200° übergehenden Partien entsprechen der Zusammensetzung SBr. Sehr lebhaft, unter starker Erhitzung wirkt Selen auf das Brom ein. Das Selenbromür, $SeBr$, ist eine dunkle, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, das Selentetrabromid, $SeBr_4$, krystallisirt dagegen aus Schwefelkohlenstoff in orangerothen Krystallen.

Chlorbrom.

Leitet man Chlorgas bei 0° in flüssiges Brom ein, so bildet sich Chlorbrom der Zusammensetzung $BrCl$ als eine rothbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in der Farbe lange nicht so dunkel ist, als freies Brom. Bei + 10° dissociirt das Chlorbrom.

In seinem chemischen Verhalten ist das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom, bindet ihn aber schwächer als diese, es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod (und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod) Brom und Chlor aus ihren Oxysäuren aus. Stärkemehl wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine grosse Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Physiologische Wirkung.

Hinsichtlich der Wirkung des Jods ist ebenso wie beim Brom zwischen der Aetzwirkung des freien Jods und der specifischen Jodwirkung zu unterscheiden, welche am besten bei Eingabe von Jodiden beobachtet werden kann. Die Jodsalze verursachen eine starke Beschleunigung des Stoffwechsels und rufen in grossen Dosen katarrhalische Entzündung der Schleimhäute (Jodschnupfen), bei längerem Gebrauch auch nervöse Störungen hervor. Charakteristisch für die Wirkung der Jodsalze ist, dass sie Drüsenanschwellungen beseitigen, aber auch Schwund des Fettes und der drüsigen Organe herbeiführen. Ein Theil dieser Wirkungen, speciell diejenigen gegen Kropf und Myxoedem, beruht darauf, dass durch die Eingabe von Jodsalzen die Bildung des für die wichtigsten Lebensfunctionen bedeutsamen Thyrojodins in der Schilddrüse erleichtert wird.

Verwendung.

Die Hauptmenge des producirten Jods findet in Form von freiem Jod oder in Form von Jodiden (Jodkalium, Jodrubidium, Jodnatrium) Anwendung als Arzneimittel. Ausserdem wird Jod in der chemischen Technik zur Darstellung von Jodoform, Jodol, Jodmethyl, Jodäthyl und Jodwasserstoffsäure verwendet.

Nachdem Orfila das Jod in grösseren Dosen als giftig erkannt hatte, bürgerte es sich in den dreissiger Jahren in den Arzneischatz ein. „Das Jod", so schreibt Berzelius im Jahre 1833, „ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden." Coindet hatte es gegen Kropf empfohlen und beobachtet, dass es die pathologischen und physiologischen Drüsenanschwellungen zum Schwinden bringt.

Entwickelung der Jodfabrikation.

Die Erkenntnis dieser Heilwirkungen gab in den dreissiger Jahren Veranlassung zur Fabrikation des Jods, die sich zuerst in Glasgow (Schottland) sowie in Cherbourg und Brest (Frankreich) entwickelte, anfangs der siebziger Jahre aber an Chile abgegeben wurde. Im Jahre 1868 brachte die Société nitrière zu Tarapaca die ersten 15 000 kg südamerikanisches Jod auf den europäischen Markt, gab aber die Darstellung wieder auf. Den schwierigen Verhältnissen, unter denen damals die Chilisalpeterfabriken auf den wüsten Salzplateaus der Cordilleren arbeiteten, entsprach es besser, das Jod als Cuprosalz unlöslich abzuscheiden und in dieser bequemen Form in den Handel zu bringen. Dies geschah durch G. Langbein. 1873 kamen 15 000, 1874 schon 50 000 kg Jodkupfer übers Meer; damit war die Tangverarbeitung

hohen Jodgehalt von 8 bis 14 Procent auf und sind reich an „Jodospongin", einer organischen Verbindung, die bei der Spaltung Tyrosin liefert und den Albuminoiden zugerechnet wird.

Dies Ergebnis ist von grösster Tragweite, da man früher der Meinung war, dass organische Halogenverbindungen in der Natur überhaupt nicht vorkämen. Durch die Untersuchungen von Baumann, die wir noch näher zu besprechen haben, ist indess gezeigt worden, dass die organischen Jodverbindungen eine ungemein wichtige Rolle in den Lebensvorgängen hochorganisirter Wirbelthiere spielen; ja dass die Wirkung der Jodsalze auf den menschlichen Organismus wesentlich auf der Bildung solcher organischen Jodverbindungen beruhen dürfte.

Mit der Erkenntnis der Bedeutung des Jods als Heilmittel stieg das Interesse an dem Nachweise des Jods in der belebten und unbelebten Natur. Die Runkelrübe, die sich in mancher Beziehung als Feinschmecker erwiesen hat[1]), ja selbst das Holz der Waldbäume und die daraus gewonnene Potasche (Fehling), auch mancher Torf zeigten bei genauer Prüfung etwas Jod. Auch in einigen Vertretern der Süsswasserfauna (Frosch, Krebse) und dem Secret eines Tausendfuss, nämlich dem gelben Safte des *Julus foetidissimus*, fand man das schwere Halogen.

Den Höhepunkt erreichte die Jagd nach dem Jod um die Mitte unseres Jahrhunderts, als Marchand und fast gleichzeitig Chatin es im süssen Wasser, im Regenwasser sowie im Schnee gefunden haben wollten, und Chatin sogar an das kühne Unternehmen ging, den Jodgehalt der Luft quantitativ zu bestimmen. Nach seinen Angaben enthält die Luft von Paris in 4 cbm $^1/_{500}$ mg Jod, die vom Menschen ausgeathmete Luft nur den fünften Theil dieses winzigen Betrages, die Luft gewisser abgeschlossener, waldreicher Gebirgsthäler (in denen die Vegetation das Jod absorbirt) hingegen keine Spur Jod. Die Angaben Chatin's machten das allergrösste Aufsehen wegen der weitgehenden Schlüsse, die sich aus seinen Resultaten ziehen liessen und die er 1851 in „die Lehre vom normalen Jod" zusammenfasste. Bald aber mehrte sich die Zahl Derjenigen, welche nicht imstande waren, die von Chatin angegebenen Befunde zu bestätigen, seine Gegner gewannen die Oberhand und zehn Jahre später galt es für ausgemacht, dass Chatin ein unzuverlässiger Beobachter sei, dessen Angaben keinerlei Berücksichtigung verdienten.

Fast ein halbes Jahrhundert nach Chatin's ersten Arbeiten über das Jod sind plötzlich von E. Baumann Beobachtungen überraschendster Art gemacht worden, die uns die Angaben Chatin's in einem ganz neuen Lichte erscheinen lassen. Jedenfalls werden die Versuche Chatin's nun mit den besten Hülfsmitteln der Gegenwart sorgfältig wiederholt werden müssen, und vielleicht verwandelt sich dann die Entrüstung über Chatin's „leichtsinnige Publicationen" in eine ungetheilte Bewunderung der Feinheit

[1]) Die Rübe vermag auch andere seltene Elemente aufzuspeichern, die sich im gedüngten Boden in minimalen Mengen vorfinden. Nachgewiesen ist dies vom Rubidium und vom Vanadin.

analytischer Methoden, welche die Zeitgenossen Chatin's nachzuahmen ausser Stande waren.

Nachdem bereits seit einigen Jahren die heilkräftigen Wirkungen des Genusses der Schilddrüse (*Thyreoidea*) Gegenstand eifrigen Studiums bilden, namentlich seitdem Emminghaus und Reinhold dieses Organ mit Erfolg gegen Kropf eingegeben haben, hat Baumann im Jahre 1895 den wirksamen Bestandtheil der Hammelschilddrüse isolirt. Dieser wirksame Stoff ist in der Drüse nur zu etwa 0,2 Procent enthalten und zeigt die Eigenschaften eines Phenols; er löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder gefällt. Bemerkenswerth ist seine grosse Beständigkeit gegen siedende 10 procentige Schwefelsäure, die Intensität seiner physiologischen und pharmakologischen Wirkung (Dosis wenige Milligramme) und vor Allem sein sehr beträchtlicher Jodgehalt, der zu der Benennung Thyrojodin Veranlassung gegeben hat. Ein mehrfach gereinigtes Thyrojodin gab bei der Analyse 9,3 Procent Jod. Das Thyrojodin kommt mit Milchzucker verdünnt in den Handel. Das Medicament ist so eingestellt, dass sein Jodgehalt (0,03 Procent) etwa dem mittleren Jodgehalt frischer Schilddrüsen entspricht.

Der Thyrojodingehalt der Schilddrüse bei Thieren und Menschen ist von der Nahrung sehr abhängig. Seefische, Runkelrübenfutter vermehren ihn; nach einer Jodcur kann der Jodgehalt der Drüse auf das 10- bis 20 fache des normalen steigen und sich längere Zeit auf dieser Höhe halten. In Kropfgegenden, z. B. bei Freiburg in Baden, sind die Schilddrüsen meist geschwollen und sehr jodarm.

Drechsel hat aus Korallen eine krystallisirte Jodverbindung der Formel $C_4H_8NJO_2$ erhalten, welche er als Jodgorgosäure bezeichnet. Das Jod ist in dieser Substanz, wie auch im Thyrojodin, sehr fest gebunden.

Darstellung.

Freies Jod bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf Jodwasserstoff (auf Jodide in saurer Lösung):

$$2\,HJ + O = 2\,J + H_2O\,,$$

durch Einwirkung von Chlor auf Jodide:

$$2\,NaJ + Cl_2 = 2\,NaCl + 2\,J$$

und durch Reduction der Jodate mit der berechneten Menge schwefliger Säure:

$$2\,NaJO_3 + 5\,H_2SO_3 = Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + 2\,J\,.$$

Das letztgenannte Verfahren ist das augenblicklich gebräuchliche, da die Mutterlaugen der Chilisalpeterfabrikation in Tarapaca mit einem Durchschnittsgehalte von 22 Procent Natriumjodat das Hauptausgangsmaterial für die Jodgewinnung bilden. Wo die Apparatur zur Gewinnung freien Jods sich nicht gut aufstellen lässt, reducirt man weiter bis zu Jodwasserstoff und fällt durch gleichzeitigen Zusatz von Kupfervitriol das Jod in Form unlöslichen Kupferjodürs, CuJ, aus:

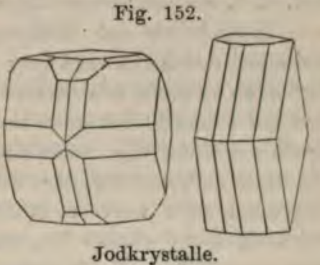
$$2\,HJ + H_2SO_3 + 2\,CuSO_4 + H_2O = 2\,CuJ + 3\,H_2SO_4\,.$$

Das gefällte Rohjod gelangt zum Versand und wird meist erst in uropa durch Sublimation (vgl. S. 340) gereinigt; das Kupferdür lässt sich noch bequemer transportiren und bildet daher bei lchen Fabrikationsstätten, welche sich noch in den Anfängen befinden . B. auf Java), die übliche Versandform. Am Bestimmungsorte pflegt an es nicht auf freies Jod, sondern direct auf Jodsalze zu verarbeiten gl. bei Jodkalium).

Eigenschaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von grauschwarzer arbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in lättchen; doch bildet es auch zuweilen Rhombenoctaëder (Figur 152). s ist weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen eigenümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, ass es schon bei gewöhnlicher Temratur ziemlich schnell verdampft, ne einen Rückstand zu hinterlassen. s schmilzt bei 114°, siedet bei 184° ıd verwandelt sich dabei in einen efvioletten Dampf, der sich bei der bkühlung wieder zu glänzenden, aphitartigen Krystallen verdichtet. od ist daher sublimirbar und giebt ıgleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnismässig hen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, ass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig erflüchtigt. Es schmeckt scharf und färbt die Haut bräunlichgelb.

Fig. 152.



Jodkrystalle.

Jod ist sublimirbar.

Löslichkeit.

ı Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $^1/_{7000}$. Die ässerige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder odwasserstoff aufgelöst enthält, nimmt viel reichlichere Mengen von od mit dunkelbrauner Farbe auf, wovon man in der analytischen hemie und in der Pharmacie Gebrauch macht (Lugol's Jodauflösung nthält auf 30 g Wasser 1,875 g Jodkalium und 1,25 g Jod).

Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich almiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf, als eines Wasser. Die wässerige Auflösung des Jods wirkt nicht bleihend, zersetzt sich aber allmählich, ähnlich dem Chlorwasser, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur giebt Jod nit Wasser kein Hydrat.

Jodtinctur.

In Alkohol und Aether löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; iese Lösungen führen den Namen Jodtinctur und besitzen eine lunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diese lösen es mit höchst ntensiver, schön violetter Farbe auf; die Färbung tritt auch ei der geringsten Spur noch deutlich ein, und es wird dadurch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Bei Zimmertemperatur beträgt die Tension des flüssigen Jodwasserstoffs kaum 6 Atmosphären, bei 0° 4 Atmosphären, bei — 18° 2 Atmosphären. Leitet man gasförmigen Jodwasserstoff in ein durch feste Kohlensäure und Aether abgekühltes Gefäss, so verdichtet er sich in fester Form und schmilzt bei — 51°. Das specifische Gewicht des verflüssigten Jodwasserstoffs ist 2,27 bei + 12°, auch der Brechungsindex ist sehr hoch (1,47 für gelbes Licht). In Folge der leichten Verdichtbarkeit verhält sich der luftförmige Jodwasserstoff nicht wie ein wahres Gas, sondern wie ein Dampf (S. 28), und gehorcht den Gasgesetzen schlecht. Inwieweit die physikalischen Eigenschaften des Jodwasserstoffs von denjenigen des Bromwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs abweichen, ergiebt sich aus nachstehenden, von **Estreicher** herrührenden Werthen:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Krit. Temperatur
HCl	— 111,1°	— 83,7°	+ 51,5°
HBr	— 87,9°	— 64,9°	+ 91,3°
HJ	— 50,8°	— 34,1°	+ 150,7°

Löslichkeit.

Der Jodwasserstoff gleicht dem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff darin, dass er von Wasser unter starker Erhitzung in grosser Menge aufgenommen wird. 1 ccm Wasser nimmt bei 10° etwa 450 ccm Jodwasserstoffgas auf. Die wässerige Jodwasserstoffsäure hat ein sehr hohes specifisches Gewicht. Eine bei 0° gesättigte Säure raucht an der Luft stark und ist doppelt so schwer als Wasser. Erhitzt man eine solche Säure, so entweicht so lange gasförmiger Jodwasserstoff, bis der Gehalt 57 Procent beträgt. Dieselbe Säure von 57 Procent Gehalt entsteht bei der Destillation verdünnter Jodwasserstoffsäure, indem in diesem Falle zuerst im Wesentlichen Wasser übergeht. Die Jodwasserstoffsäure von 57 Procent zeigt unter normalem Druck den constanten Siedepunkt 127°, ist aber keine bestimmte Verbindung, denn ihre Zusammensetzung ist vom Drucke abhängig.

Chemisches Verhalten.

Der Jodwasserstoffsäure kommt eine ausserordentlich starke **Reductionskraft** zu. In Folge dessen besitzt sie, namentlich im wasserfreien Zustande oder in concentrirter Lösung, eine sehr geringe Beständigkeit: nicht nur durch Chlor und Brom wird sie zersetzt, sondern auch durch die meisten anderen Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; ihre wässerige Auflösung zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich aus, meist in wohlgebildeten Krystallen.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von

Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt, und zwar ebensowohl die gasförmige als die wässerige Säure.

Verwendung.

Die Jodwasserstoffsäure kann überall da Verwendung finden, wo es sich um energische Reductionen handelt. Man gebraucht sie zu diesem Zwecke namentlich in der organischen Chemie und verstärkt dabei häufig die Wirkung der wässerigen Säure durch Zugabe von etwas Phosphor (am besten nimmt man nicht rothen, sondern weissen Phosphor), welcher das nach der Gleichung

$$HJ - H = J$$

ausgeschiedene freie Jod unter der Mitwirkung des Wassers wieder in Jodwasserstoffsäure zurückverwandelt.

Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Das Jod bildet nur ein einziges, gut charakterisirtes Oxyd, das Jodpentoxyd, J_2O_5. In diesem Oxyd nimmt man das Jod fünfwerthig, den Sauerstoff zweiwerthig an. Von Hydroxylverbindungen des Jods sind zwei genauer bekannt: die Jodsäure, $H_2J_2O_6$, und die Ueberjodsäure, H_5JO_6. In der letzteren ist das Jod siebenwerthig anzunehmen; sie leitet sich offenbar von der Verbindung eines Atoms Jod mit sieben Hydroxylen durch Abspaltung von einem Molecül Wasser ab:

$$J(OH)_7 - H_2O = \underset{\text{Ueberjodsäure.}}{O{=}J(OH)_5}$$

Die Constitution der Jodsäure ist unbekannt.

Da sie sich mit grosser Leichtigkeit aus Jodpentoxyd und Wasser bildet, so könnte man versucht sein, diese Reaction folgendermaassen zu schreiben:

$$\underset{\text{Jodpentoxyd}}{\begin{matrix} O & & O \\ \| & & \| \\ J & -O- & J \\ \| & & \| \\ O & & O \end{matrix}} + H_2O = 2\underset{\text{Jodsäure.}}{\begin{matrix} O & \\ \| & \\ J & -OH \\ \| & \\ O & \end{matrix}}$$

Dies ist aber sicher nicht richtig, denn die Jodsäure ist eine zweibasische Säure, bildet saure Salze und hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Moleculargrösse $H_2J_2O_6$. Sie ist isomorph mit mehreren zweibasischen organischen Säuren (Bernsteinsäure, Itakonsäure). Wir haben bereits bei der schwefligen Säure gesehen, dass der vierwerthige Schwefel des Schwefeldioxyds bei der Aufnahme dieses Gases durch Wasser sofort in sechswerthigen Schwefel übergeht (S. 256); ebenso kann das Jod in dem Jodpentoxyd zwar fünfwerthig, in der Jodsäure aber siebenwerthig sein.

Jodpentoxyd.

Das Jodpentoxyd, $J_2O_5 = 331,18$, enthält 76,03 Procent Jod und 23,97 Procent Sauerstoff. Es bildet sich durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure.

30 g Jod werden in einer Retorte mit 120 ccm reiner absoluter Salpetersäure (98 bis 100 Procent) übergossen, beim Schütteln tritt eine Reaction ein, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Da die entwickelten rothen Dämpfe die gebildete Jodsäure wieder reduciren, so müssen sie möglichst rasch entfernt werden. Es geschieht dies, indem man einen kräftigen Strom getrockneter Luft durch die Retorte hindurchleitet, und zwar mittelst eines gebogenen Glasrohres, welches mittelst Asbestschnur in den Tubus der Retorte eingedichtet wird. Trotzdem wird ein Theil des Jods durch die Stickoxyde immer wieder reducirt, verflüchtigt sich und schlägt sich in der kühl zu haltenden Vorlage zugleich mit der übergehenden Salpetersäure nieder. Von Zeit zu Zeit wird das Erwärmen unterbrochen und das Destillat, nachdem man Luft durch dasselbe geblasen hat, in die Retorte zurückgegeben. Der schliesslich in der Retorte hinterbleibende weisse Rückstand wird mit wenig Wasser gelöst und in einer Porcellanschale auf dem Gasofen zur Trockne gedampft, wobei Jodpentoxyd (36 bis 37 g, berechnet 39,5 g) in weissen Krystallen hinterbleibt, die bei 200° getrocknet werden.

Jodsäure.

Zur Bereitung von Jodsäure löst man Jodpentoxyd in wenig Wasser und lässt die concentrirte Lösung in der Kälte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Man erhält farblose, glänzende, rhombische Tafeln oder Säulen, die sich durch ein sehr hohes specifisches Gewicht (4,63) auszeichnen. Der Formel $H_2J_2O_6$ entspricht ein Moleculargewicht von 349,1. Die Jodsäure schmeckt sehr sauer und herbe, röthet blaue Pflanzenfarben und entfärbt sie dann. Sie enthält 72,13 Procent Jod, 27,30 Procent Sauerstoff und 0,57 Procent Wasserstoff. Beim Erhitzen über 100° verliert sie Wasser und geht in Jodpentoxyd über, welches erst bei sehr viel höherer Temperatur in Joddampf und Sauerstoff zerfällt.

Jodate.

Die jodsauren Salze bilden sich leicht in derselben Weise, wie die Chlorate und Bromate. Indessen unterscheidet sich das Jod doch wesentlich von dem Chlor und Brom durch die Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff aufnimmt, und hieraus ergeben sich für die Jodate einige Bildungsweisen und Darstellungsweisen, welche für Chlorate oder Bromate nicht in Betracht kommen. Bringt man z. B. Jod in eine concentrirte heisse Kaliumchloratlösung und fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich stürmisch Chlorgas und nach dem Erkalten krystallisirt Kaliumjodat:

$$2\,KClO_3 + 2\,J = K_2J_2O_6 + Cl_2 .$$

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Darstellung freier Jodsäure, denn Kaliumjodat giebt mit Chlorbaryum ein schwer lösliches Baryumjodat, welches mit Schwefelsäure unter Freiwerden von Jodsäure in das noch schwerer lösliche Baryumsulfat übergeht:

$$BaJ_2O_6 + H_2SO_4 = H_2J_2O_6 + BaSO_4 .$$

Kaliumjodat bildet sich auch durch directe Oxydation von Jodkalium in wässeriger Lösung, z. B. mittelst Kaliumpermanganat:

$$2\,KJ + 6\,O = K_2J_2O_6 .$$

Auf dieser Reaction beruht eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des an Alkalimetall gebundenen Jods; man tropft zu der Lösung so lange eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet und berechnet die Menge des vorhandenen Jodmetalls aus dem Verbrauch an Permanganatlösung.

Ueberjodsäure.

Baryumjodat liefert beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod und Sauerstoff ein noch bei Rothgluth beständiges Perjodat, $Ba_5(JO_6)_2$:

$$5 BaJ_2O_6 = Ba_5(JO_6)_2 + 8 J + 9 O_2 .$$

Dieses kann zur Darstellung der **Ueberjodsäure** oder **Perjodsäure** dienen. Ausserdem erhält man Ueberjodsäure aus dem überjodsauren Natrium durch Verwandlung desselben zuerst in überjodsaures Silber und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches, basisches, überjodsaures Silber und in freie Ueberjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natrium erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlensaurem Natrium versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Die meisten Perjodate sind schwer löslich in Wasser; die freie Säure, H_5JO_6, ist sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen, welche bei 133° schmelzen und bei 140° unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff in Jodpentoxyd, J_2O_5, übergehen.

Ueberjodsäure wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydirend, und wird durch gewisse Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reducirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich. Betreffs der Constitution der Ueberjodsäure siehe S. 337.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Jodstickstoff.

Durch Einwirkung von Jod auf Ammoniak entstehen schwarze explosive Substanzen, welche unter dem Namen **Jodstickstoff** bekannt sind, obwohl sie ausser Stickstoff und Jod auch noch Wasserstoff enthalten und je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung zeigen. In feuchtem Zustande lassen sich derartige Niederschläge mit leidlicher Sicherheit behandeln; im trockenen Zustande explodiren sie mit starkem Knall und grosser Heftigkeit. Findet die Explosion im Dunkeln statt, so beobachtet man dabei eine violette Lichterscheinung. Die Ursachen, welche diese Explosion einleiten, sind ausserordentlich geringfügige: ein leichter Stoss, geringe Erwärmung oder Berührung mit einer Federfahne genügen dazu. Auch durch Luftschwingungen bestimmter Art kann der Jodstickstoff zur Explosion gebracht werden; so durch starke Töne von mehr als 60 Schwin-

beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosph (Bannow).

Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da diesem zersetzt wird. Man muss es daher in einer trockenen, leeren mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

Um wässerige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewa Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes J mählich einträgt; wird die Reaction sehr lebhaft, so kühlt man ab u in dem Maasse, als die Einwirkung sich dann verlangsamt, ausser Jc und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, Säure die gewünschte Concentration erreicht hat. Man erhält au Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1,56 Volumgewicht. Der ausgesc Schwefel wird abfiltrirt und der überschüssige Schwefelwasserstoff in Wärme verjagt.

Darstellung von Jodstickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch ni den furchtbaren Wirkungen explodirt, wie der Chlorstickstoff, und auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präpara leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstick Erläuterung der Explosivität der Stickstoffhalogenverbindungen. Man dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und giebt kleine Mengen d auf eine Anzahl Uhrgläser (a Uhrglas etwa 0,1 g), auf welch es mit concentrirter Ammonia keit übergiesst. Nach etwa $^1/_2$ st Einwirkung bringt man den ten Jodstickstoff auf kleine S (S. 246), wäscht ihn mit wenig tem Wasser aus, saugt gut ab reisst die noch feuchten Filter in Stücke, damit nicht die ganz enthaltene Substanz auf einma dirt. Man lässt hierauf die Filt chen während der Vorlesung au Bogen Filtrirpapier trocknen; di sion erfolgt dann mitunter von noch sicherer, wenn man trocknete Präparat mit einer fahne berührt.

Fig. 155.



Jod und Quecksilber.

Darstellung von Jodtrichlorid.

Zur Darstellung von Jodtrichlorid giebt man 20 g Jod in eine Retorte und fügt deren Hals in den seitlichen Tubus eines gewogenen ein, den man mit Chlorgas füllt. Man verschliesst dann den Ballon Weise, dass er mit einem chlorliefernden Kipp'schen Apparate dauernd in Verbindung steht, also immer unter einem gewissen Ueberdrucke mit Chlorgas gefüllt ist. Sobald man die Retorte geli wärmt, so dass die Joddämpfe in den Ballon eintreten, findet starke absorption statt und Chlorjod schlägt sich in rothgelben Krystallen s an den Wänden nieder. Zum Schluss leitet man trockene Kohl durch den Ballon, um das überschüssige Chlor zu verjagen. Was sic mechanisch aus dem Ballon entfernen lässt, wird durch das ze Gewicht Wasser in Lösung gebracht und als Chlorjodlösung aufbewa

Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt fo Versuch:

Die Kugel a der Kugelröhre Figur 155 enthält etwas Quecksilber, die Kugel b etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod und gelangt in die Kugel a, wobei eine heftige Reaction stattfindet und sich das Quecksilber in schön rothes Quecksilberjodid verwandelt.

Fluor.

Zeichen F. Atomgewicht F = 18,89. Dichte (Luft = 1): 1,26 (berechnet für F_2 : 1,31). Moleculargewicht unter der Annahme der Existenz eines nur aus zweiatomigen Molecülen bestehenden Fluorgases: F_2 = 37,78.

Vorkommen.

Fluor findet sich in der Natur hauptsächlich als Flussspath, CaF_2 und als Kryolith, Na_3AlF_6, der in grossen Lagern in Grönland vorkommt. Sehr kleine Mengen von Fluor finden sich in vielen Mineralien, in verschiedenen Pflanzen und auch in thierischen Substanzen, namentlich im Zahnschmelz und in den Knochen in Form von Fluorcalcium.

Darstellung.

Fluor bildet sich bei der elektrolytischen Zersetzung wasserfreier Flusssäure:

$$2\,HF = H_2 + F_2,$$

indessen ist die Darstellung dieses Grundstoffes dadurch ganz ausserordentlich erschwert, dass nur sehr wenige Substanzen existiren, welche von dem Fluor nicht angegriffen werden. Flussspath und Platiniridium sind die einzigen Körper, welche sich als Gefässmaterial für die Fluordarstellung eignen.

Physikalische Eigenschaften.

Das Fluor ist ein Gas von grünlichgelber Farbe, heller als Chlor, und von stechendem Geruch. Es condensirt sich erst bei einer Temperatur von — 185° bei gewöhnlichem Drucke. Sehr bemerkenswerth ist das niedrige specifische Gewicht des Fluorgases: während die übrigen Halogene nur bei hoher Temperatur oder unter dem Einflusse des Lichtes oder der elektrischen Entladung ihr Volumen derart vergrössern, dass hieraus auf die Existenz einatomiger Molecüle J, Br, Cl geschlossen werden muss, zeigt das Fluor bereits unter gewöhnlichen Verhältnissen eine anomale Dichte, welche zwischen der für einatomige Molecüle F und der für zweiatomige Molecüle F_2 berechneten liegt, sich aber der letzteren nähert.

Anomale Dichte.

Chemische Eigenschaften.

In chemischer Hinsicht ist das Fluor das reactionsfähigste aller Metalloide. Mit den meisten nichtmetallischen Elementen (Wasserstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Brom, Jod, Silicium, Bor, fein vertheilte Kohle) vereinigt sich das Fluor unter lebhafter Wärme- und Lichterscheinung bereits bei gewöhnlicher Temperatur; noch lebhafter wirken die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sowie Blei und Eisen. Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Silber bedürfen einer Erwärmung, um im Fluorgase zu verbrennen, verbinden sich dann aber unter heller Lichterscheinung mit dem Halogen. Nur die Edelmetalle Gold und Platin widerstehen der Einwirkung des Fluors bei niederer Temperatur fast völlig; bei Temperaturen von 300 bis 400° gehen sie da-

Fluor wirkt auf die meisten Elemente

gegen in Fluoride über. Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Argon verhalten sich dem Fluor gegenüber indifferent.

und auf zahlreiche Verbindungen ausserordentlich heftig ein.

Auch auf viele Verbindungen wirkt das Fluorgas ausserordentlich energisch ein, namentlich wenn sie Silicium oder Wasserstoff enthalten. Organische Substanzen entzünden sich meist sofort im Fluorgase, Chlorwasserstoffgas wird unter explosionsartigen Erscheinungen zerlegt:

$$2\,HCl + F_2 = 2\,HF + Cl_2\,.$$

Auch aus Metallchloriden setzt das Fluor Chlorgas in Freiheit. Leitet man Fluorgas in Wasser, so bildet sich sofort Flusssäure unter Entwickelung von Sauerstoff, der in Form von Ozon auftritt:

$$3\,H_2O + 6\,F = 6\,HF + O_3\,;$$

man erkennt das entwickelte Ozongas, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur rasch der Zersetzung anheimfällt (S. 112), leicht an seiner blauen Farbe. Auch an feuchter Luft zersetzt sich das Fluorgas sogleich unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon, während es sich mit trockener Luft ohne chemische Veränderung mischen lässt.

Fluorwasserstoff, HF.

Synonyma: Acidum hydrofluoricum (lat.); Flusssäure; Fluorwasserstoffsäure; Acide fluorhydrique (franz.).

Moleculargewicht bei hoher Temperatur HF = 19,89. Specifisches Gewicht der flüssigen Säure: 0,9879 bei 15°. Siedepunkt + 19,4°. Schmelzpunkt — 92,5°. Procentische Zusammensetzung 95,05 Procent Fluor, 4,95 Procent Wasserstoff.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von fein gepulvertem Flussspath (Fluorcalcium) mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF.$$

Ganz wasserfreie reine Flusssäure gewinnt man durch Erhitzen ihrer Fluornatriumverbindung:

$$H_3Na_3F_6 = 3\,HF + 3\,NaF.$$

Eigenschaften.

Die Flusssäure ist bei Sommertemperatur ein Gas, welches sich durch Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt und an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weisse Dämpfe ausstösst. Ihre Dämpfe besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeathmet sehr nach-

theilig; wunde, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die liquide Säure ist eine äusserst gefährliche Substanz, bei $+ 19,4^0$ siedend und bei $- 92,5^0$ schmelzend. Auf die Haut gebracht, erregt sie lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Ihre bemerkenswertheste Eigenschaft ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas, sowie zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefässen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden. Man bewahrt sie auf in Flaschen von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren, in allen Verhältnissen mischbar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Halogenwasserstoffsäuren.

Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure schwankt sehr stark mit der Temperatur und ist viel höher, als der einfachen Formel HF entspricht. Auch die Existenz **saurer Salze** der Flusssäure spricht für eine grössere Molecularformel. Die Flusssäure stimmt mit den übrigen Halogenwasserstoffsäuren darin überein, dass sie gegen Basen häufig so reagirt, als ob ihr das sechsfache Moleculargewicht zukäme; wir sehen dies z. B. an der Existenz des Kryoliths, Na_3AlF_6, welcher in dieser Hinsicht den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, analog zusammengesetzt ist; wir werden in der Folge noch viele Fälle kennen lernen, in denen diese Neigung der Halogene, Molecüle mit 6 Atomen Chlor, Brom, Jod, Fluor zu bilden, deutlich hervortritt. Im Uebrigen sind die Eigenschaften der Fluoride ganz ausserordentlich weit verschieden von denjenigen der entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide. Während die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod unlöslich in Wasser sind, ist das **Fluorsilber**, AgF, leicht löslich; das Chlorid, Bromid, Jodid des Calciums ist zerfliesslich, das Fluorcalcium, CaF_2, ganz unlöslich.

Fluorstickstoff.

Während sich das Fluor mit dem Sauerstoff auch auf Umwegen nicht hat vereinigen lassen, scheint ein **Fluorstickstoff** in dem sehr explosiven Oele vorzuliegen, welches sich bei der Elektrolyse concentrirter Fluorammoniumlösungen an der Anode abscheidet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Schon 1670 war **Schwankhard** in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies **Scheele** nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre; Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure wurden durch **Scopoli** (1784) sowie durch **Gay-Lussac** und **Thénard** ermittelt. Das freie Fluor hat **Moissan** im Jahre 1886 entdeckt; die Gründe, weshalb man die Flusssäure, auch als man noch nicht imstande war, sie in Fluor und Wasserstoff zu zerlegen, niemals als einen Grundstoff angesprochen hat, sind bereits auf S. 55 erörtert worden.

Erkennung des Fluors.

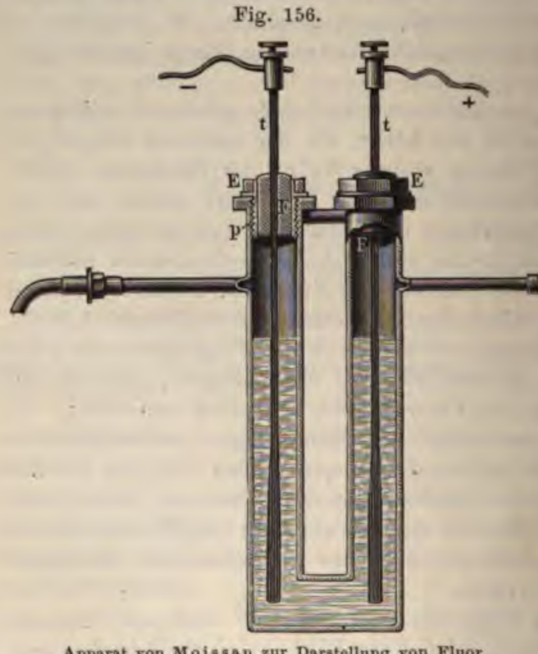
Obwohl sich die Fluoride von den Chloriden, Bromiden, Jodiden so ausserordentlich verschieden verhalten, genügt zu ihrer Erkennung doch dieselbe Reaction, welche wir für die anderen Halogenmetalle anwenden (S. 333): Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagensglase. Dabei wird das Glas angeätzt und es bildet sich Fluorsilicium (vergl. unten bei Silicium).

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des freien Fluors.

Das freie Fluor wird in dem Apparate von **Moissan**, Figur 156, aus wasserfreier Flusssäure gewonnen, welche mit etwas Fluorkalium versetzt wird, da die reine Säure den elektrischen Strom nicht leitet. Der Apparat besteht aus einem U-förmigen Rohre aus Platiniridium, die Elektroden aus demselben Material sind durch Stöpsel *FF* aus Flussspath isolirt. Der Apparat, welcher 160 ccm fast, wird mit 100 g wasserfreier Flusssäure und 20 g Fluorkalium beschickt und ein Strom von 25 Bunsenelementen bei einer Temperatur von —23° durchgeleitet. Diese Temperatur erzielt man durch Chlormethyl, welches, wie die Figur 157 zeigt, aus einem Stahlcylinder in ein Glasgefäss geleitet wird, welches das U-Rohr aus Platiniridium aufnimmt. Das an der Anode entwickelte Fluorgas geht durch eine spiralförmige Platinröhre, welche auf — 50° (ebenfalls durch Chlormethyl) abgekühlt wird, und dann durch zwei Röhren mit festem Fluornatrium, um alles anhaftende Fluorwasserstoffgas zurückzuhalten.

Fig. 156.



Apparat von **Moissan** zur Darstellung von Fluor.

Apparate zur Flusssäurebereitung.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind und gewöhnlich die in Figur 158 abgebildete Form besitzen.

Die Retorte ist aus zwei auf einander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliesst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, das an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die

Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flussspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durch einander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem

Fig. 157.



Darstellung von Fluor durch Elektrolyse.

Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgiebt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade. Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha, welches durch einen gut eingeschliffenen

Fig. 158. Fig. 159.



Retorte für Flusssäure. Darstellung von Flusssäure.

Stöpsel aus dem gleichen Material genau verschlossen wird. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Flusssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Figur 159 abgebildeten Apparates von H. Briegleb wird

dieser Uebelstand vermieden, und man erhält chemisch reine Flusssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *b b'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus *e*, in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohre *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, dass die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauche des Apparates werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirniss (man erhält denselben durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt, 1 Thl. Wachs und Zusatz von etwas Terpentinöl, auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl) und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnissüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel, oder eine Platinschale, in welcher sich ein Gemisch von fein gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass der Firniss nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firniss mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt. Auch ein einfacher Wachsüberzug genügt übrigens.

Phosphor.

Synonyma: Phosphorus (lat.); Phosphore (franz.); Phosphorus (engl.).

Zeichen P (franz. Ph). Atomgewicht P = 30,79. Moleculargewicht P_4 = 123,16. Specifisches Gewicht (Wasser = 1): 1,83 bei 10° (für die rothe Modification 2,11, für die schwarze krystallisirte 2,34). Dampfdichte (Luft = 1): 4,4. Drei- und fünfwerthig.

Vorkommen.

Phosphor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor, fast ausschliesslich in Form von Phosphaten des Calciums (Phosphorit, Sombrerit, Apatit, Koprolithe), des Aluminiums (Wawellit) und des Eisens (Vivianit); die mächtigsten Phosphatlager sind in Florida (Vereinigte Staaten) erschlossen. In kleinen Mengen findet sich der Phosphor in allen Gesteinsarten und in Folge dessen auch in der durch Verwitterung der Felsarten entstandenen Ackererde. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil des fruchtbaren Bodens, namentlich zur Entwickelung der Samen sind der Pflanze die Phosphate unentbehrlich. Eine noch wichtigere Stelle nimmt der Phosphor in dem thierischen und menschlichen Organismus ein: hier betheiligt er sich wesentlich an dem Aufbau des gesammten Körpers, indem er sich in dem Stütz-

apparate der Wirbelthiere, dem **Knochengerüst**, sehr stark anhäuft (die Knochenasche besteht fast ausschliesslich aus Calciumphosphat), aber auch in die Zusammensetzung des Eiweisses und der Muskelsubstanz eingeht und in den für die Fortpflanzung und für die Denkthätigkeit dienenden Substanzen, z. B. in dem Eigelb, der Hirn- und Nervensubstanz in Form organischer Phosphorverbindungen (Lecithine) eine ungemein wichtige Rolle spielt.

Darstellung. Zur Gewinnung des Phosphors geht man vom Calciummetaphosphat aus, welches aus thierischem oder mineralischem Calciumphosphat durch Einwirkung von Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Monocalciumphosphats, $Ca(H_2PO_4)_2$, erhalten wird. Dieses Calciummetaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, erhitzt man in inniger Mischung mit Kohle, mit oder ohne Zusatz von Quarzsand, zur hellen Rothgluth:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO\,,$$
$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4\,.$$

Physikalische Eigenschaften des weissen Phosphors. Bei mittlerer Temperatur stellt **Phosphor** einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden und knoblauchähnlich riechenden starren Körper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird er unter Wasser bis auf $+44^0$ erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290^0 in einer Retorte, sonach bei **Luftabschluss** erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Ungeachtet seines hohen Siedepunktes geht er aber, beim Destilliren mit Wasser, mit den Wasserdämpfen dampfförmig über.

Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man ihn mit Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Theil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder. In einer luftleer gemachten, dann zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt, wird der Phosphor ebenfalls allmählich in farblose, durchsichtige, demantglänzende, stark lichtbrechende Krystalle verwandelt, die aber dem tesseralen System anzugehören scheinen.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff.

Chemische Eigenschaften des Phosphors: Er leuchtet im Dunkeln. Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeit lang leuchtend: der Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt (φῶς, Licht, und φόρος, Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydirt sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in-

dem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine **langsame Verbrennung**. Die Natur des Rauches, der den bei mittlerer Temperatur sich oxydirenden Phosphor umgiebt, ist noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt.

Langsame Verbrennung des Phosphors

Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grossen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von Phosphor und den Oxydationsproducten des Phosphors herrührt — und sehr energisch oxydirende Fähigkeiten; sie enthält dann Ozon (S. 112 und 116), Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit.

Wird Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis $+ 60^0$ erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu **Phosphorpentoxyd**. Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blosses Reiben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dass man auf die Oberfläche des unter Wasser geschmolzenen Phosphors Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt er ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zertheilter Phosphor entzündet sich von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Lässt man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Filtrirpapier verdunsten, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren; Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Ertheilt der Wasserstoffflamme smaragdgrüne Färbung.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt er eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Physiologische Wirkungen.

Der weisse Phosphor ist ein stark wirkendes Gift. Die tödtliche Dosis beträgt für einen Erwachsenen durchschnittlich 0,1 g. Der Phosphor wird als solcher resorbirt und ist in der Leber, im Blute und in der Expirationsluft nachzuweisen. Typisch für die acute Phosphorvergiftung ist eine Vergrösserung der Leber, für die chronische Phosphorerkrankung eine Nekrose der Knochen, welche besonders häufig an den Zähnen oder den Kiefern aufzutreten pflegt. Der chronischen Phosphorerkrankung sind namentlich Arbeiter und Arbeiterinnen in Zündholzfabriken ausgesetzt. Als Gegengift giebt man 1 g Kupfersulfat in $^1/_2$ Liter Wasser.

Wie der Sauerstoff (S. 111), der Wasserstoff (S. 124), der Schwefel (S. 255), das Selen (S. 287), so vermag auch der Phosphor in verschiedenen **allotropen Modificationen** aufzutreten. Ausser dem weissen Phosphor P_4 sind noch zwei andere Formen, der rothe und der schwarze Phosphor, bekannt, welche sich mehr dem metallischen Zustande zu nähern scheinen, worauf ihr höheres specifisches Gewicht, ihre geringere specifische Wärme und eine gewisse Leitfähigkeit für den elektrischen Strom hinweist, welche dem weissen Phosphor abgeht. Das Moleculargewicht dieser dunklen Modificationen ist demnach jedenfalls nicht P_4, ist aber bisher nicht bestimmt worden, da diese Modificationen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich sind und beim Erhitzen sich wieder in den gewöhnlichen Phosphordampf P_4 verwandeln, welcher bei sehr hohen Temperaturen noch beständig ist.

Allotrope Modificationen des Phosphors.

Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rein roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet er, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr 250° erhält, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über + 300° erhitzt. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine **allotrope Modification**, den sogenannten **rothen Phosphor**, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Rother Phosphor.

Grosse Differenz seiner Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Phosphors.

Der rothe Phosphor stellt ein tiefroth gefärbtes, amorphes, zuweilen auch wohl krystallinisches Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa + 200° an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und **nicht giftig**. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sich mehr oder minder leicht, und verbrennt mit oder ohne Explosion.

Der rothe Phosphor ist nicht giftig.

Rother Phosphor ist bei 100° merklich flüchtig; wird er in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf + 260° erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen.

Durch Erhitzen bis auf + 260° verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Eine dritte allotrope Modification des Phosphors (**schwarzer, metallischer Phosphor**) erhält man durch anhaltendes Erhitzen von rothem Phosphor auf 360° in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleer gemachten zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei hoher Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in stark metallglänzenden, schwarzen Krystallen (Rhomboëder) vom specifischen Gewicht 2,34 bei 15,5° aus. Vielleicht ist der rothe Phosphor in Wirklichkeit nicht amorph, sondern

Schwarzer Phosphor.

nur fein vertheilter schwarzer Phosphor. Auch einige andere Modificationen des Phosphors, welche beim raschen Abkühlen von Phosphordampf oder beim Kochen von weissem Phosphor mit Kalilauge entstehen, sind noch nicht genügend charakterisirt. Als ein besonderer „schwarzer Phosphor" ist auch häufig ein arsenhaltiger Phosphor angesprochen worden.

Aufbewahrung und Versand.

Der weisse Phosphor kommt in Stangenform in den Handel. Seiner leichten Entzündlichkeit wegen kann der Phosphor nicht an der Luft gehalten werden; man pflegt ihn unter Wasser aufzubewahren. Dieses Verfahren hat aber auch sein Bedenken; schon wiederholt sind mit Wasser gefüllte Glasgefässe, welche Phosphor enthielten, durch Einfrieren gesprungen und nach dem Wiederaufthauen und Ablaufen des Wassers hat dann der ungeschützt daliegende Phosphor zu Bränden Veranlassung gegeben. Es ist daher empfehlenswerther, den Phosphor unter verdünntem Spiritus oder Glycerin aufzubewahren und zu versenden. Auch der Versand des käuflichen rothen Phosphors ist nicht unbedenklich, da er fast nie frei von weissem Phosphor ist. Man prüft ihn durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff auf einen Gehalt an weissem Phosphor, und durch Oxydation mit Salpetersäure in der auf S. 378 beschriebenen Weise auf einen Arsengehalt. Bei dem weissen Phosphor fällt eine Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparat (S. 392), wenn es sich um Handelswaare handelt, fast immer positiv aus. Dies verdient auch in toxikologischer Hinsicht wohl beachtet zu werden.

Prüfung.

Verwendung.

Nur eine kleine Menge Phosphor findet, in minimalen Dosen (Maximaldosis 1 mg, am Tage 5 mg), Verwendung als Medicament, eine grössere wird zu Vergiftungszwecken benutzt (Rattengift, Phosphorlatwergen), die Hauptmenge des Phosphors, und zwar sowohl des weissen als des rothen Phosphors, dient der Zündwaarenfabrikation.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Chemiker in Hamburg, um das Jahr 1669 entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harne gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst Gahn und Scheele ermittelten, dass er ein Hauptbestandtheil der Knochen sei und lehrten ihn aus diesen darzustellen.

Zündholzindustrie.

Bis Anfang dieses Jahrhunderts war in den civilisirten Ländern zur Feuererzeugung nur ein einziges Zündmittel im Gebrauch, welches aus Feuerstein, Stahl und Zündschwamm bestand. 1823 kam die Döbereiner'sche Zündmaschine (S. 136, Figur 52) in den Handel, welche aber zu schwer transportabel war. Bereits im Jahre 1812 waren die von Chancel erfundenen Tunkfeuerzeuge aufgekommen, die auf der Eigenschaft der Chlorsäure beruhten, sich in Berührung mit brennbaren Substanzen zu entzünden. Das Ende eines Hölzchens war mit Schwefel, die äusserste Kuppe mit Kaliumchlorat überzogen; durch Eintunken in ein Gefäss mit Asbest und concentrirter Schwefelsäure setzte man die Chlorsäure in Freiheit, welche dann den Schwefel und

das Holz entzündete. Die ersten Reibzündhölzer, die im Jahre 1832 in den Handel kamen, trugen an ihrer empfindlichen Spitze ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches sich durch starke Reibung entzündete. Noch in demselben Jahre tauchten die ersten Phosphorzündhölzchen auf, die sich sehr rasch verbreiteten, da der Phosphor bereits seit der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts als einer der kostbarsten und merkwürdigsten Körper bekannt war. 1848 entdeckte der deutsche Chemiker Böttger die „Sicherheitszündhölzer", welche eine Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthalten, wie die ältesten Reibzündhölzer, aber mit so viel Zusätzen und Bindemitteln, dass die Mischung durch Reibung nur sehr schwer sich entzündet, leicht dagegen an einer Reibfläche, welche rothen Phosphor enthält. Diese von Schweden aus zuerst in grossen Massen in den Handel gebrachten Hölzer mit besonderer Reibfläche haben seitdem für den feineren Bedarf die Zündhölzer mit weissem Phosphor, welche an jeder rauhen Fläche zünden, vielfach verdrängt, was zum Theil dem Umstande zuzuschreiben ist, dass man in neuerer Zeit den bei der Verbrennung lästig fallenden Schwefelüberzug der Hölzchen durch einen Ueberzug von Weichparaffin ersetzte, und für diese veränderten Bedingungen das weiche poröse Holz der schwedischen Waldungen ein besonders geeignetes Material abgab.

Statistisches.

Die Menge des in der Zündholzindustrie jährlich verbrauchten Phosphors beträgt rund 1100 Tonnen, weisser und rother Phosphor zusammengerechnet. Wirklich phosphorfreie Zündwaaren, welche weder in der Zündmasse noch in der Reibfläche Phosphor enthalten, sind sehr feuergefährlich und gegenwärtig für häusliche Zwecke fast gar nicht mehr im Handel, da sich der Phosphor mit viel grösserer Sicherheit behandeln lässt, als das Knallquecksilber oder die Mischungen von Chloraten mit leicht entzündbaren Substanzen, welche den wirksamen Theil solcher phosphorfreien Zündwaaren ausmachen.

Verbindungen des Phosphors.

Oxyde und Hydroxyde des Phosphors.

Bei vorsichtiger Oxydation addirt das Phosphormolecül P_4 6 Atome Sauerstoff, ohne sich dabei zu spalten, zu Phosphortrioxyd oder richtiger Phosphorhexoxyd, P_4O_6:

$$P_4 + 3\,O_2 \;=\; P_4O_6\,;$$

mit überschüssigem Sauerstoff bildet es bei höherer Temperatur das Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Ein Phosphortetroxyd, P_2O_4, scheint sich beim Erhitzen des Hexoxydes, P_4O_6, auf 300 bis 400° zu bilden und ist vielleicht dem Stickstofftetroxyd, N_2O_4, analog. Die Constitution des Phosphorhexoxydes, P_4O_6, ist unbekannt; wahrscheinlich steht es dem Phosphormolecül P_4 noch sehr nahe und enthält die vier Phosphor-

atome in directer Bindung. Im Phosphorpentoxyd ist der Phosphor offenbar fünfwerthig; es entspricht der Formel:

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ \| & & \| \\ P & -O- & P \\ \| & & \| \\ O & & O \end{array} .$$

Diesem Pentoxyd entspricht die Hydroxylverbindung $P(OH)_5$, welche durch Abspaltung von Wasser, ganz ebenso, wie wir dies bei der entsprechenden Stickstoffverbindung $N(OH)_5$ beschrieben haben (S. 168 und 177), in eine Reihe neuer, ihr nahe verwandter Verbindungen übergehen kann. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist beim Phosphor eine andere als beim Stickstoff. Während die Verbindung $N(OH)_5$ sehr leicht zwei Molecüle Wasser abgiebt unter Bildung der einbasischen Salpetersäure:

$$N(OH)_5 = HNO_3 + 2H_2O ,$$

spaltet die entsprechende Verbindung des Phosphors zunächst nur ein Molecül Wasser ab unter Bildung der dreibasischen Phosphorsäure:

$$P(OH)_5 = H_3PO_4 + H_2O ,$$

welche erst bei sehr hoher Temperatur ein weiteres Molecül Wasser verliert und in die einbasische Metaphosphorsäure übergeht:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O .$$

Diese letztere Reaction vollzieht sich in mehreren Phasen, von denen sich eine leicht festhalten lässt. Es spaltet sich nämlich zunächst aus zwei Molecülen der dreibasischen Phosphorsäure nur ein Molecül Wasser ab, wodurch die vierbasische Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, entsteht:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ O{=}P{-}OH \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ HO{-}P{=}O \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \qquad | \\ O{=}P{-}O{-}P{=}O \\ | \qquad | \\ OH \quad OH \end{array} + H_2O .$$

Gegen Sauerstoff dreiwerthig aufzutreten, zeigt der Phosphor sehr geringe Neigung. Das Phosphorhydroxyd, $P(OH)_3$, ist nur in einigen organischen Verbindungen bekannt; sobald man es in freiem Zustande darstellen will, lagert es sich in eine Verbindung des fünfwerthigen Phosphors[1], die phosphorige Säure, um:

$$\underset{\text{Phosphorhydroxyd}}{\begin{array}{c} OH \\ | \\ P{-}OH \\ | \\ OH \end{array}} = \underset{\text{Phosphorige Säure.}}{\begin{array}{c} H \\ | \\ O{=}P{-}OH \\ | \\ OH \end{array}}$$

Die Umsetzung erinnert sehr an die Verwandlung des ebenfalls nur

[1]) Michaelis und Becker, Berichte d. d. chem. Ges. 1897, 30, 1003.

in Form organischer Verbindungen erhältlichen, in freiem Zustande aber nicht beständigen Hydroxyds des vierwerthigen Schwefels, $SO(OH)_2$, in ein Derivat des sechswerthigen Schwefels, die schweflige Säure (S. 256). Wie die schweflige Säure aus der Schwefelsäure dadurch entsteht, dass ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, so die phosphorige Säure aus der dreibasischen Phosphorsäure. Dieser Process lässt sich beim Phosphor noch einmal wiederholen und führt dann zur unterphosphorigen Säure:

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{O{=}P(OH)(OH)-OH} \longrightarrow \underset{\text{Phosphorige Säure}}{O{=}P(H)(OH)-OH} \longrightarrow \underset{\text{Unterphosphorige Säure.}}{O{=}P(H)(H)-OH}$$

Diese Phosphorverbindungen unterscheiden sich von den in gewisser Hinsicht ähnlichen Verbindungen des Schwefels dadurch, dass Wasserstoffatome, welche direct mit Phosphor verbunden sind, nicht durch Metall ersetzbar sind, wie dies doch bei den direct an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomen der schwefligen Säure, des Schwefelwasserstoffs und der Thioschwefelsäure der Fall ist, welche geradezu einen sauren Charakter tragen. In Folge dessen ist von den drei besprochenen Säuren des Phosphors nur die Phosphorsäure, H_3PO_4, dreibasisch, die phosphorige Säure, H_3PO_3, dagegen zweibasisch, die unterphosphorige Säure, H_3PO_2, einbasisch.

Gegen Chlor und gegen Wasserstoff tritt der Phosphor dreiwerthig auf und bildet die Verbindungen PCl_3 und PH_3. Diese Verbindungen vermögen aber bei niederer Temperatur noch zwei weitere Affinitäten zu äussern; das Phosphorchlorür, PCl_3, addirt direct Chlor und bildet das feste Phosphorchlorid, PCl_5; eine Verbindung PH_5 ist freilich ebenso wenig darstellbar wie ein Körper NH_5, aber die beiden Affinitäten des Phosphors, welche im Phosphorwasserstoff, PH_3, noch frei sind, äussern sich darin, dass der Phosphorwasserstoff, analog dem Ammoniak, Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen zu addiren vermag. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Jodphosphonium, PH_4J; man nennt diese Körper Phosphoniumverbindungen, weil sie die Atomgruppe PH_4 enthalten, welche dem Ammonium, NH_4 (S. 215), ganz analog ist.

Oxyde des Phosphors.

Phosphorhexoxyd.

Das Phosphorhexoxyd, $P_4O_6 = 218{,}43$, ist ein Product der unvollständigen Verbrennung des Phosphors in trockener Luft bei niederer Temperatur und enthält 56,39 Procent Phosphor neben 43,61 Procent Sauerstoff. Ehe man sein Moleculargewicht kannte, welches sowohl durch die Dampfdichte als auch aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt werden kann, bezeichnete man diese Verbindung

als Phosphortrioxyd, weil die Zusammensetzung mit der Formel im Einklange schien. Ganz verwerflich ist der veraltete Name „phorigsäureanhydrid“, denn mit der phosphorigen Säure hat das phorhexoxyd seinem chemischen Verhalten nach nichts zu thun bildet bei freiwilliger Sublimation im Vacuum grosse Krystalle, bei 22,5° schmelzen und beim Erkalten wieder zu langen Säule starren. Warmes Wasser wirkt auf das Oxyd mit grosser Heft ein, wobei sich neben unlöslichen, amorphen, noch wenig untersu Substanzen dreibasische Phosphorsäure, H_3PO_4, und Phosphorw stoff, PH_3, bildet.

Phosphor-tetroxyd.

Erhitzt man Phosphorhexoxyd auf 300 bis 400°, so spaltet sich Phosphor ab und es entsteht ein neues Oxyd, welches als Phosphortetr P_2O_4, angesprochen wird.

Phosphor-pentoxyd.

Das normale Product der Verbrennung des Phosphors b nügendem Sauerstoffzutritt ist das Phosphorpentoxyd, P_2O_5:

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Darstellung.

Man erhält es durch Verbrennung von Phosphor in vollko trockener, atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dal weissen, schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wand des Gefässes ab und muss so rasch wie möglich mit einem spatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche bewahrt werden.

Eigenschaften.

Das Phosphorpentoxyd, $P_2O_5 = 140,98$, auch wegen seine ziehungen zur Phosphorsäure als Phosphorsäureanhydrid bezei besteht aus 43,68 Procent Phosphor und 56,32 Procent Sauerstof bildet eine weisse, schneeähnliche, flockige Masse, in Rothgluth sch bar und sublimirbar. Durch Sublimation erhält man es in k monoklinen Krystallen, durch Schmelzen in einer glasigen Form ist ausserordentlich hygroskopisch und zieht aus der Luft be Wasser an, indem es dabei zu einer stark sauren Masse zer welche im Wesentlichen aus Metaphosphorsäure, HPO_3, besteht. man es in Wasser, so vereinigt es sich damit unter sehr stark hitzung in explosionsartiger Reaction, ähnlich wie das Schwefeltr Da das Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht fl ist und sich so ausserordentlich leicht mit Wasser oder Wasser zu einer ebenfalls nicht flüchtigen Verbindung vereinigt, so ist werthvollste Trockenmittel für Gase, welches wir besitzen. findet daher bei feineren physikalischen und chemischen Untersuch sehr vielfache Verwendung. Auch bei organischen Synthesen das Phosphorpentoxyd in ähnlicher Weise als Entwässerungsmitte wir es bei der Darstellung des Stickstoffpentoxydes gesehen (S. 187). Das käufliche Pentoxyd enthält häufig noch unverbra Phosphor, namentlich rothen Phosphor, der sich durch seine verräth. Es soll rein weiss aussehen, ein staubiges, lockeres

Verwendung als Trockenmittel.

Prüfung.

backiges, feuchtes) Pulver bilden und an feuchter Luft zu einer klaren Flüssigkeit zerfliessen, die mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen geben darf.

Phosphorsäure, H_3PO_4.

Synonyma: Acidum phosphoricum (lat.); Orthophosphorsäure; dreibasische Phosphorsäure; Acide phosphorique (franz.); Phosphoric acid (engl.).

Moleculargewicht H_3PO_4 = 97,31. Procentische Zusammensetzung: 65,28 Procent Sauerstoff, 31,64 Procent Phosphor, 3,08 Procent Wasserstoff. Schmelzpunkt 42°. Specifisches Gewicht der geschmolzenen Säure 1,88 bei 18°.

Vorkommen.

Ausser den bereits bei Phosphor aufgeführten thierischen Substanzen und Mineralien bilden seit einigen Jahrzehnten die Nebenproducte der Darstellung von Schmiedeeisen, Gusseisen und Stahl eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Phosphaten und von Phosphorsäure. Dasjenige Material, in welchem der Phosphorgehalt des Roheisens sich bei der Reinigung anhäuft, ist die Thomasschlacke, welche wesentliche Mengen von vierbasisch phosphorsaurem Calcium, $Ca_4P_2O_9$, enthält. Freie Orthophosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen. Die Knochen enthalten reichliche Mengen von phosphorsaurem Calcium, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut, einen grossen Reichthum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen hohen Gehalt an Phosphaten ausgezeichnet.

Darstellung.

Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und, nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors, die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt Phosphorsäure im Rückstande (vgl. Technik und Experimente, S. 378). Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus Knochenasche stammt.

Eigenschaften.

Die wässerige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupsconsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser, und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt und vollkommen ungiftig ist.

Specifisches Gewicht verdünnter Phosphorsäure bei 15°:

Gehalt an H_3PO_4 Procent	Specifisches Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Procent	Specifisches Gewicht
5	1,028	45	1,306
10	1,057	50	1,349
15	1,087	55	1,393
20	1,120	60	1,440
25	1,153	70	1,537
30	1,189	80	1,648
35	1,226	90	1,767
40	1,265	100	1,887

Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsaures Calcium, nich aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche ode schwer lösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure, wi Salpetersäure und Schwefelsäure; allein, da sie weniger flüchtig ist al diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen au Sie kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalte werden, und bildet dann vier- und sechsseitige schiefe Prismen. Wi ihrer Auflösung in Wasser von bekanntem Wassergehalte so viel Wass durch Abdampfen entzogen, dass der Rückstand das specifische Gewicl 1,88 und genau die der Formel H_3PO_4 entsprechende Zusamme setzung zeigt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer Krystallmas vom Schmelzpunkt 41,8°. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Album nicht, und giebt auch mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Salpete saures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelb Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Sie bildet dr Reihen von Salzen.

Salpetersaures Silber giebt einen gelben Niederschlag, Albumin keinen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Syru consistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht; wird aber dies Syrup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; g glüht verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber ve flüchtigt sich bei Rothgluth als solche.

Metaphosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure oder einbasische Phosphorsäure (*acidu phosphoricum glaciale*), HPO_3 = 79,43, wird so als eine glasarti Masse von eisähnlichem Aussehen erhalten, die in reinem Zustan 59,99 Procent Sauerstoff, 38,75 Procent Phosphor und 1,26 Proce Wasserstoff enthält; die käufliche Metaphosphorsäure ist selten f von Natron, Kalk oder Magnesia. Je mehr sie von diesen Basen e hält, desto mehr gleicht die geschmolzene Masse dem Glase (daher d Namen glasige Phosphorsäure oder Phosphorglas); die rei Säure ist dagegen klebrig und zerfliesst sehr leicht an der Luft. Wasser löst sie sich zunächst unverändert auf; die Lösung zeigt d Eigenschaft, Chlorbaryumlösung zu fällen und in einer filtrirten Lösu von Hühnereiweiss in Wasser einen sehr voluminösen Niederschlag erzeugen. Beim langen Stehen, schneller beim Kochen, verlieren si

diese Eigenschaften, indem die Metaphosphorsäure allmählich in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure übergeht:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4 .$$

Diese Umwandlung lässt sich beschleunigen, wenn man der Lösung starke Säuren oder Alkalien zusetzt, indessen ist es nicht ganz leicht, sie völlig bis zu Ende zu führen. Der Vorgang erscheint auf den ersten Blick einfach als Umkehrung der beim Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure auftretenden Reaction:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O ,$$

in Wirklichkeit besteht aber zwischen beiden Processen eine sehr wesentliche Verschiedenheit. Bei der Wasserabspaltung aus dreibasischer Phosphorsäure tritt zuerst Pyrophosphorsäure auf; bei der Addition von Wasser an Metaphosphorsäure bildet sich dagegen ohne Zwischenproduct sofort dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphorsäure entsteht auch aus Phosphorpentoxyd leicht, lässt sich aber nicht durch Wasserentziehung in das Pentoxyd zurückverwandeln.

Pyrophosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$ = 176,78, entsteht durch Einwirkung von Metaphosphorsäure, HPO_3, oder von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, auf gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4, in der Wärme; man stellt sie dar durch Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure auf 213°; wenn eine mit Wasser verdünnte Probe mit Silbernitrat keinen gelben Niederschlag mehr giebt, sondern einen rein weissen, so ist die Reaction beendigt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; die wässerige Lösung ist noch beständiger als diejenige der Metaphosphorsäure; um sie vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure zurückzuverwandeln, muss man sie mit mässig concentrirter Schwefelsäure kochen oder mit Alkalien schmelzen. Pyrophosphorsäure enthält 62,90 Procent Sauerstoff, 34,84 Procent Phosphor und 2,26 Procent Wasserstoff; sie wird auch als Paraphosphorsäure bezeichnet.

Phosphate.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen, z. B. drei Natriumsalze:

NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
1. Mononatriumphosphat	2. Dinatriumphosphat	3. Trinatriumphosphat.

Von den Alkalisalzen, die alle leicht löslich sind, sind die der ersten Reihe angehörigen stark sauer, die der dritten Reihe ätzend alkalisch, beständig sind hier nur die Salze der zweiten Reihe; sie schmecken brotartig und reagiren auf Lackmus deutlich alkalisch, gegen Phenolphtaleïn dagegen neutral. Die Phosphorsäure verhält sich demnach gegen Alkalien so wie eine ziemlich schwache Säure: die normalen Salze, in denen alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und die man sonst auch als neutrale Salze zu bezeichnen pflegt (vergl. S. 181), verdienen in diesem Falle einen solchen Namen nicht.

Auch die Salze der zweiten Reihe, welche doch schon ein freies, durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, reagiren noch, wenngleich schwach, alkalisch, und können daher nicht wohl als „saure Salze" bezeichnet werden, wozu man doch nach ihrer Zusammensetzung versucht sein könnte. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man bei schwachen Säuren häufig; besonders ausgeprägt werden wir sie bei den Dicarbonaten wiederfinden (vergl. unten bei Kohlenstoff). Soweit bieten also die Erscheinungen bei der Phosphorsäure dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr merkwürdige Erscheinungen begegnen uns aber, wenn wir von den Alkalisalzen der Phosphorsäure zu ihren Verbindungen mit Schwermetallen übergehen. Im Allgemeinen haben die Hydroxyde der Schwermetalle die Fähigkeit, Säuren fest zu binden, in geringerem Maasse als die Alkalien; diese gelten als starke, jene als schwache Basen (vergl. S. 179). Um so auffallender muss es erscheinen, dass die Phosphorsäure mit den Schwermetallen meist ausserordentlich beständige Verbindungen liefert, in denen sämmtliche drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. Von diesen Verbindungen, die alle in Wasser, häufig auch in verdünnten Säuren unlöslich sind, haben besondere Wichtigkeit das gelbe Silberphosphat, Ag_3PO_4, das braune Ferriphosphat, $FePO_4$, das Stanniphosphat, $Sn_3(PO_4)_4$ (vergl. S. 182) und das phosphorsaure Uranyl. Mit den Alkalierdmetallen bildet die Phosphorsäure ebenfalls unlösliche normale Phosphate, wie z. B. Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, die aber in Säuren sehr leicht unter Bildung saurer Salze löslich sind. Werden von den drei Wasserstoffatomen der Phosphorsäure zwei durch ein zweiwerthiges Alkalierdmetall, das dritte durch Ammonium, Rubidium oder Kalium ersetzt, so entstehen sehr einfache charakteristische Doppelsalze, von denen namentlich das Ammoniummagnesiumphosphat, NH_4MgPO_4, zu merken ist.

Metaphosphate und Pyrophosphate.

Die Metaphosphate entstehen beim Glühen der Phosphate der ersten Reihe, die Pyrophosphate beim Glühen der Phosphate der zweiten Reihe, z. B.:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O;$$
$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Calciumpyrophosphat kommt als Mineral vor (Pyrophosphorit von Westindien). Das ebenfalls unlösliche weisse Bleipyrophosphat giebt mit Schwefelwasserstoff neben schwarzem Schwefelblei eine Lösung von freier Pyrophosphorsäure, die sich in der Kälte ohne Zersetzung eindunsten lässt. Die Metaphosphate besitzen die Eigenthümlichkeit, im Schmelzflusse Metalloxyde aufzulösen unter Bildung von Glasflüssen, welche häufig eine charakteristische Färbung besitzen. Dies benutzt man in der analytischen Chemie zur Erkennung der Metalloxyde. Welche Reactionen bei dieser Glasbildung vor sich gehen, wird bei Kieselsäure näher besprochen werden.

Die Erkennung der Phosphorsäure ist dadurch einigermaassen erschwert, dass die verschiedenen Formen, in denen die Phosphorsäure auftritt, in ihren Reactionen erheblich von einander abweichen. Hat man nur auf die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, so gelingt die Abscheidung leicht in der Weise, dass man die salpetersaure Lösung bei sehr gelinder Wärme mit einer ebenfalls salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt, wobei gelbes, unlösliches phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt. Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure müssen durch Schmelzen mit Aetzalkalien aufgeschlossen werden, ehe man diese Probe anstellt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man das phosphormolybdänsaure Ammonium in Ammoniak und versetzt mit einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösung von Chlormagnesium. Es fällt Ammoniummagnesiumphosphat, welches beim Glühen in das bequem wägbare Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, übergeht.

Nachweis und Bestimmung der Phosphorsäure.

Will man Metaphosphorsäure als solche erkennen, so genügt die Reaction mit Eiweiss und mit Chlorbaryum; freie Phosphorsäure fällt Chlorbaryum nur dann, wenn sie in Form von Metaphosphorsäure vorhanden ist. Die Pyrophosphorsäure ist von der gewöhnlichen Phosphorsäure am leichtesten durch die weisse Farbe ihres Silbersalzes zu unterscheiden und von der Metaphosphorsäure dadurch, dass sie mit den Lösungen von Eiweiss und von Chlorbaryum nicht reagirt.

Phosphorsäure findet als Genussmittel (zu Limonaden und dergl.) Verwendung. Sie muss frei sein von Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwermetallen, Erden und von Arsen. Auch ein Gehalt an Pyrophosphorsäure würde zu beanstanden sein, da diese gesundheitsschädlich wirkt. Metaphosphorsäure dient zum Nachweis von Eiweiss in thierischen Flüssigkeiten, sowie zur Darstellung von Gläsern für feinere optische Zwecke. Zur Prüfung löst man sie in wenig rauchender Salzsäure, wobei ein etwaiger Natriumgehalt in Form von Chlornatrium unlöslich zurückbleibt.

Verwendung und Prüfung.

Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Synonyma: Acidum phosphorosum (lat.); Acide phosphoreux (franz.); Phosphorous acid (engl.).

Moleculargewicht H_3PO_3 = 81,43. Procentische Zusammensetzung: 58,51 Procent Sauerstoff, 37,81 Procent Phosphor, 3,68 Procent Wasserstoff.

Phosphorige Säure erhält man durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser:

Darstellung.

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3 .$$

Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich phosphorige Säure, die in Tropfen abfliesst, und aufgesammelt werden kann.

Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reductionsmittel.

Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, die auch in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie kein Wasser, sondern setzt sich in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

$$4 H_3PO_3 = 3 H_3PO_4 + PH_3 .$$

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Orthophosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie wurde früher für sehr giftig gehalten, besitzt aber nach neueren Untersuchungen keine nennenswerthen toxischen Eigenschaften.

Sie enthält, wie obige Formel lehrt, drei Atome Wasserstoff, von denen aber nur zwei durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht vertreten werden können. Dies findet in der auf S. 355 gegebenen Structurformel der phosphorigen Säure seine Erläuterung. Von den drei Atomen Wasserstoff sind nämlich nur zwei Hydroxylgruppen angehörig, mithin auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbar: das dritte ist direct an den Phosphor angelagert. Die Salze der phosphorigen Säure setzen sich beim Erhitzen in pyrophosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Polyphosphorige Säuren und Unterphosphorsäure.

Wenn sich mehrere Molecüle phosphoriger Säure unter Wasserabspaltung condensiren, so entstehen polyphosphorige Säuren, $H_4P_2O_5$, $H_5P_3O_7$, $H_7P_5O_{11}$. Tritt eine solche Wasserabspaltung zwischen einem Molecül phosphoriger Säure und einem Molecül Phosphorsäure ein, so gelangen wir zur Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$. Da sich diese, wie Salzer fand, bei der langsamen Oxydation feuchten Phosphors, P_4, neben phosphoriger Säure direct bildet, so enthält sie wahrscheinlich die beiden Phosphoratome noch in directer Bindung:

$P(OH)_4$ | $P(OH)_4$	$PO(OH)_2$ | $PO(OH)_2$
Unterphosphorsäurehydrat, Schmelzpunkt 62°	Unterphosphorsäure, Schmelzpunkt 70°.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Moleculargewicht $H_3PO_2 = 65{,}55$. Procentische Zusammensetzung: 48,45 Procent Sauerstoff, 46,97 Procent Phosphor, 4,58 Procent Wasserstoff.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz, unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Eigenschaften.

Sowie man sie gewöhnlich erhält, sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit. Durch Verdunsten dieser Flüssigkeit in einer Platinschale, wobei man schliesslich die Temperatur bis auf 130° steigert, und Erkälten unter 0° in einem verschlossenen Gefässe verwandelt sie sich in

eine weisse, aus grossen Krystallblättern bestehende Masse, die bei + 17,4° schmilzt. In jedem Verhältnisse in Wasser löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:

$$2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4 .$$

Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalllösungen regulinisches Metall ausscheidet; sie reducirt auch H_2SO_4 zu SO_2 und S.

Obgleich die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, so ist sie doch nur einbasisch und liefert nur eine Reihe von Salzen mit 1 Atom Metall. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, dass sie nur ein Hydroxyl enthält, während die beiden anderen Wasserstoffatome direct an den Phosphor gebunden sind (S. 355). Ihre Salze verwandeln sich bei Zutritt der Luft allmählich in orthophosphorsaure Salze. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein Gemenge von meta- und pyrophosphorsaurem Salz, oder von metaphosphorsaurem Salz und Phosphormetall. Beim Kochen mit Kalihydrat in wässeriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas, und verwandeln sich in orthophosphorsaure Salze.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Fähigkeit des Phosphors zur Bildung complexer Molecüle.

Bei dem Stickstoff haben wir zuerst ein Element kennen gelernt, dessen Atome imstande sind, kettenförmig und ringförmig sich an einander zu lagern und dabei mit einem Theile ihrer Affinitäten noch andere Atome zu binden (vergl. S. 170). Der Phosphor ist in dieser Hinsicht dem Stickstoff sehr ähnlich; bereits in dem Phosphormolecüle P_4 selbst, dem Phosphorhexoxyd, P_4O_6 (S. 353 und 355), und der Unterphosphorsäure (vorige Seite) haben wir Verbindungen kennen gelernt, in denen eine directe Bindung mehrerer Phosphoratome anzunehmen ist. Bei den Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff tritt dies noch deutlicher hervor. Der flüssige Phosphorwasserstoff, $H_2P{-}PH_2$, ist dem Hydrazin, $H_2N{-}NH_2$, analog (S. 208). Dem Phosphormolecül P_4 steht offenbar der feste Phosphorwasserstoff, P_4H_2, sehr nahe, den man durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft erhält.

Fester Phosphorwasserstoff.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Er bildet sich ausserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase in concentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte. Frisch bereitet, bildet der feste Phosphorwasserstoff ein schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orange färbend, geschmack- und geruchlos, oder (wenn nicht ganz rein) von schwachem Phosphorgeruch, schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener Luft sich

... C. erhitzt, oder mit einem Hammer ge... feuchter Luft zersetzt er sich allmählich ... und zuweilen mit Explosion. In Wasser ... dieser Flüssigkeiten dem Sonnenlicht ... unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

...wasserstoff bildet auch eine Hydroxylverbin... ...iumsalz, $P_4H(OK)$, man erhält, wenn ... alkoholischem Kali behandelt wird:

$$... = P_4H(OK) + H_2 .$$

...asserstoff, aus der Lösung seiner Kalium... Säuren gefällt, bildet ein gelbes, geruch... ...lver, welches bei 300° in rothen Phosphor

... Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

... = 65,58. Specifisches Gewicht 1,016 bei 1... ...: 93,90 Procent Phosphor, 6,10 Procent

...wasserstoff bildet sich bei der Einwirkung ... gasförmigen Phosphorwasserstoff. Ein Ge... ... und gasförmigem Phosphorwasserstoff ent... ... und Wasser.

... Flasche von zwei Liter Inhalt bringt man ... Wasserstoff durch den Apparat, erwärmt im ...ebt durch eine weite Glasröhre, welche durch ... Flasche geht und bis in das Wasser eintaucht, ... Minuten 50 g Phosphorcalcium in erbsen... Die abziehenden Gase treten durch eine leere ... Wasser condensirt, und dann in ein Condensa... ... Eiswasser gekühlt wird. Hier verdichtet ...wasserstoff.

...stoff, P_2H_4, bildet eine farblose, das Licht ...it, die in Wasser untersinkt, ohne sich darin ...er theilweiser Zersetzung flüchtig; der Siede... ...rmann bei 58°, nach anderen Autoren sehr ...schaften der Verbindung sind nicht mit ge... ...kannt, da sie der Behandlung ausserordentliche ...stellt, an die Luft gebracht, schon bei gewöhn... ...von selbst entzündet und mit blendendweisser ... dicken, weissen Rauches verbrennt. In ... ist sie löslich, zersetzt sich dabei aber äusserst

... Phosphorwasserstoff setzt sich sehr leicht von selbst, ...flusse vieler anderer Körper in festen Phosphor... Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches) um:

$$5\,P_2H_4 = 6\,PH_3 + P_4H_2\,.$$

Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgase seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff. Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Phosphorwasserstoffgas, PH_3.

Moleculargewicht $PH_3 = 33,79$. Dichte (Luft = 1) 1,178 (berechnet 1,171). Procentische Zusammensetzung: 91,12 Procent Phosphor, 8,88 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm geben 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Phosphordampf.

Vorkommen. Vorkommen. Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzen von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit einer concentrirten Auflösung von Kaliumhydroxyd. Wird letzteres genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\underset{}{P_4} + 3\,KOH + 3\,H_2O = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH_3} + \underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium}}{3\,KH_2PO_2}.$$

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche erhält man durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kaliumhydroxyd und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Jodphosphonium, PH_4J (s. unten), durch Alkalien:

$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O.$$

Eigenschaften. Phosphorwasserstoff, PH_3, ist luftförmig und verdichtet sich erst bei ziemlich starkem Drucke (etwa 30 Atmosphären) zu einer bei — 85° siedenden Flüssigkeit, welche bei noch niedrigerer Temperatur zu einer

durchscheinenden, krystallinischen, bei — 132,5° schmelzenden Masse erstarrt. Das Gas ist in Wasser unlöslich, wird aber von einer salzsauren Kupferchlorürlösung reichlich aufgenommen, indem sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $PH_3 CuCl$ bildet. Wenn man diese Lösung erwärmt, entwickelt sich reines Phosphorwasserstoffgas. Der Geruch des Phosphorwasserstoffgases ist widerwärtig und erinnert an faule Fische; das Gas ist sehr giftig.

Selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Gas.

Das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, sowie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden, und mit grossem Glanze zu Phosphorsäure zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. Längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet das Gas eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet, worauf das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modification, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Seine übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs, P_2H_4, beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoff, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper zersetzt, und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether, Alkohol und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Theile des Gases, PH_3, ein Atom H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden, und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Durch die Einwirkung der Lösungen der Salze gewisser Metalle (Alkalien, alkalische Erden, Erden) auf Phosphorwasserstoffgas ent-

stehen unterphosphorigsaure oder orthophosphorsaure Salze, oder Gemenge von beiden. Unterphosphorigsaure Salze bei den Alkalimetallen, orthophosphorsaure Salze bei den Erden, Gemenge beider bei den alkalischen Erden.

Das Phosphorwasserstoff hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak, NH_3, und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, welche grosse Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Diese Verbindungen sind als Salze des Phosphoniumhydroxyds zu betrachten, welchem die Formel $PH_4.OH$ zukommt. Diese Verbindung bildet sich auch durch directe Vereinigung von Phosphorwasserstoff mit Wasser, ist aber nur bei niederer Temperatur und hohem Drucke beständig.

Phosphoniumhydroxyd.

Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod.

Phospham.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid, PCl_5, durch Erhitzen von Phosphor oder Phosphorcalcium mit Salmiak bildet sich ein fester, weisser Körper, welcher im Wesentlichen aus Phosphor und Stickstoff besteht, aber nie wasserstofffrei ist, das Phospham, PN_2H. Durch weniger erschöpfende Einwirkung von Ammoniak auf die Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Phosphors bilden sich eine Reihe von Substanzen, welche ausser Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten. Sie werden Phosphamide und Phosphaminsäuren genannt.

Phosphamide, Phosphaminsäure.

Schwefelphosphor.

Schwefel ist in weissem Phosphor (etwa zu 25 Procent) löslich und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so stark, dass das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Verbindungen von Phosphor mit Schwefel werden erhalten, indem man ein Gemisch von rothem Phosphor mit Schwefelpulver erhitzt. Je nach dem Mengenverhältnisse erhält man dabei verschiedene Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid, P_2S_3, hervorzuheben ist, welches zur Darstellung von Thiophen, C_4H_4S, Verwendung findet.

Darstellung von Phosphortrisulfid.

310 g rother Phosphor werden mit 480 g gepulvertem Schwefel gemischt und das Pulver löffelweise in einen auf dem Bunsenbrenner erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nach dem Eintragen jeder Portion schliesst man den Tiegel mit einem Deckel, worauf sofort die Reaction eintreten muss. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen ist, lässt man den Tiegel so weit erkalten, dass die Masse nur noch eben geschmolzen ist, und giesst das Phosphorsulfid auf ein Eisenblech aus. Das erstarrte Product wird noch warm in Stücke geschlagen und in eine gut schliessende Flasche gefüllt.

Das Phosphortrisulfid, P_2S_3, bildet harte, graugelbe, krystallinische

Massen vom specifischen Gewicht 2,0 und dem Schmelzpunkt 167°, beim Liegen an der Luft wird das Phosphortrisulfid schnell feucht und entwickelt Schwefelwasserstoff. Ausser dem Phosphortrisulfid findet in der organischen Chemie mitunter auch das Phosphorpentasulfid, P_2S_5, Verwendung, welches erst bei 275° schmilzt und in Folge seines hohen Siedepunktes (530°) leicht durch fractionirte Destillation gereinigt werden kann: es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in fast farblosen Krystallen.

Phosphorpentasulfid.

Chlorphosphor.

Mit Chlor vereinigt sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich flüssiges Phosphorchlorür, PCl_3; bei überschüssigem Chlorgas dagegen festes Phosphorchlorid, PCl_5.

Phosphorchlorür, PCl_3.

Synonyma: Phosphorus trichloratus; Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor.

Moleculargewicht $PCl_3 = 136,29$. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,613 bei 0°. Dampfdichte (Luft = 1) 4,742 (berechnet 4,721). Procentische Zusammensetzung: 77,41 Procent Chlor, 22,59 Procent Phosphor. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphorchlorürdampf enthalten nahezu 150 ccm Chlorgas und 25 ccm Phosphordampf.

Das Phosphorchlorür wird dargestellt, indem man Chlorgas über Phosphor leitet:

$$P_4 + 6\,Cl_2 = 4\,PCl_3 .$$

Die Reaction findet ohne äussere Wärmezufuhr statt, indem der Phosphor mit fahlem Lichte verbrennt. Das überdestillirende Chlorür bildet eine wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,613 bei 0°, besitzt einen sehr heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, siedet bei + 76° und schmilzt bei — 112°. Mit Wasser zerfällt das Chlorür unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + H_3PO_3 ;$$

mit rauchender Salzsäure reagirt es weniger heftig, es entwickelt sich ein regelmässiger Strom von Chlorwasserstoffgas, aber die Mischung wird nicht heiss, sondern kühlt sich im Gegentheil unter die Anfangstemperatur ab; deswegen eignet sich diese Umsetzung besonders zur Darstellung der phosphorigen Säure. Durch Sauerstoffaufnahme geht das Phosphorchlorür, an trockener Luft langsam, schnell beim Erwärmen mit trockenen Oxydationsmitteln, in Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, über.

Verwendung.

Das Phosphorchlorür findet namentlich in der organischen Chemie Verwendung zur Darstellung von Säurechloriden, da es mit sehr

vielen hydroxylhaltigen Substanzen so reagirt, dass das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird. Da sich daneben phosphorige Säure bildet, so darf man bei allen diesen Umsetzungen die Reactionsmasse nur auf dem Wasserbade erwärmen, da bei höherer Erhitzung die phosphorige Säure unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerfällt und daher leicht Explosionen eintreten. Zur Erkennung und Prüfung des Phosphorchlorürs dient die Siedepunktsbestimmung. Das Phosphorchlorür geht bereits aus dem Wasserbade leicht und vollständig über, während die anderen Phosphorhalogenverbindungen wesentlich höhere Siedepunkte besitzen.

Phosphorchlorid, PCl_5.

Synonyma: Phosphorus pentachloratus (lat.); Phosphorpentachlorid.

Moleculargewicht $PCl_5 = 206,67$. Procentische Zusammensetzung: 85,11 Procent Chlor, 14,89 Procent Phosphor.

Phosphorchlorid bildet sich bei der Einwirkung überschüssigen Chlorgases auf weissen Phosphor. Man stellt es dar durch Ueberleiten von Chlor über kühl gehaltenes Phosphortrichlorid bis zum Erstarren des Reactionsproductes:

Bildung und Darstellung.

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 .$$

Das Phosphorchlorid bildet eine feste weisse, oder doch nur schwach gelbliche, glänzend krystallinische Masse, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und bei etwa 148° in den luftförmigen Zustand übergeht, ohne vorher zu schmelzen (vgl. S. 160). Erhitzt man aber die Verbindung in einem geschlossenen Rohre, so schmilzt sie unter dem so erhöhten Drucke bei 148° und erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen Säulen. Ueberhitzt man das luftförmig gewordene Phosphorpentachlorid, so färbt sich der zunächst farblose Dampf grünlich und diese Färbung nimmt mit der Temperatur zu. Die Ursache dieses höchst merkwürdigen Verhaltens liegt darin, dass sich freies Chlorgas bildet, indem das Phosphorchlorid sich in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie dies die höheren Chloride des Schwefels bereits bei ganz niedriger Temperatur thun:

Physikalische Eigenschaften.

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2 .$$

Hiermit stehen auch die Volumverhältnisse des Phosphorpentachlorids in vollem Einklange.

Das Volumgewicht des Phosphorchloriddampfes giebt nur, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur in einer Atmosphäre von Chlorgas bestimmt, der Molecularformel PCl_5 entsprechende Zahlen; in höheren Temperaturen nimmt das Volumgewicht beständig ab, indem das Chlorid in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt, eine Dissociation, welche bei 336° vollständig wird, so dass dann der Dampf ein Gemenge von PCl_3 und Cl_2 darstellt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen.

Volumverhältnisse.

Chemische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid, welches in ganz trockener Luft bei 100° bereits unverändert in farblosen Krystallen sublimirt, raucht an gewöhnlicher Luft sehr stark, indem der Phosphorchloriddampf sich mit dem Wasserdampf der Luft sofort umsetzt. In überschüssiges Wasser eingetragen, zersetzt sich das Chlorid sofort unter Zischen und starker Erhitzung. Die entstandene Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Salzsäure:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl .$$

Lässt man dagegen wenig Wasser oder Wasserdampf (feuchte Luft) auf überschüssiges Phosphorchlorid einwirken, so entweicht Salzsäuregas und es hinterbleibt flüssiges Phosphoroxychlorid:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl .$$

Verwendung.

Phosphorchlorid findet namentlich in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden Verwendung. Auf hydroxylhaltige Körper wirkt es in ähnlicher Weise ein, wie das Phosphorchlorür, nur dass sich hier als Nebenproduct nicht phosphorige Säure, sondern Phosphoroxychlorid bildet. Ausserdem setzt es sich mit vielen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen so um, dass neben Phosphoroxychlorid organische Chloride entstehen, die an Stelle eines Sauerstoffatomes 2 Atome Chlor enthalten. Endlich kann das Phosphorpentachlorid auch in der Weise chlorirend wirken, dass der Wasserstoff organischer Verbindungen durch Chlor ersetzt wird, indem sich nebenbei Salzsäuregas und Phosphorchlorür bildet. Leitet man gleichzeitig Chlorgas durch die Mischung, so wird das Phosphorchlorür sogleich wieder in Phosphorchlorid zurückverwandelt, welches wieder auf eine neue Menge der organischen Verbindung chlorirend einwirken kann. Daher ist das Phosphorchlorid ein sehr wirksamer Chlorüberträger; Kohlenwasserstoffe oder ähnliche Verbindungen, welche Chlorgas allein nicht oder doch nur sehr langsam aufnehmen, werden häufig sehr schnell und glatt unter Salzsäureentwickelung in Chlorverbindungen übergeführt, wenn man ihnen vor dem Einleiten des Chlorgases etwas Phosphorpentachlorid zugiebt.

Prüfung und Aufbewahrung.

Reines Phosphorpentachlorid muss fast farblos sein und ein vollkommen trockenes Aussehen besitzen. Man bewahrt es in sehr sorgfältig geschlossenen Gefässen aus Steingut oder Glas auf, deren gut eingeschliffene Stopfen mit Vaselin gedichtet oder mit geschmolzenem Paraffin umgossen werden. Ein einmal vernachlässigtes Phosphorpentachlorid fällt meist sehr rasch der völligen Zersetzung anheim, da es ständig Salzsäuregas entwickelt und die Gefässe in Folge dieses Ueberdruckes nicht mehr dicht zu halten sind.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Synonyma: Chlorphosphorsäure; Chlorphosphoryl.

Moleculargewicht $POCl_3 = 152,17$. Specifisches Gewicht 1,712 bei 0°. Schmelzpunkt wenig unter 0°, Siedepunkt 107,2°. Procentische Zusammensetzung: 69,33 Procent Chlor, 20,23 Procent Phosphor, 10,44 Procent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphoroxychloriddampf enthalten 150 ccm Chlorgas, 50 ccm Sauerstoffgas, 25 ccm Phosphordampf.

Bildung. Phosphoroxychlorid bildet sich bei der Oxydation des Phosphorchlorürs und bei der Einwirkung von wenig Wasser oder Wasserdampf auf Phosphorchlorid, auch beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit Phosphorpentoxyd:

$$3\,PCl_5 + P_2O_5 = 5\,POCl_3\,.$$

Auch viele organische Sauerstoffverbindungen verwandeln das Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid.

Darstellung. Man stellt das Phosphoroxychlorid dar durch Eintragen von Kaliumchlorat in Phosphorchlorür, welches sich in einer mit Rückflusskühlung versehenen Retorte befindet:

$$3\,PCl_3 + KClO_3 = 3\,POCl_3 + KCl\,;$$

auch aus Phosphorpentachlorid mit Borsäure oder mit Oxalsäure:

$$2\,B(OH)_3 + 3\,PCl_5 = B_2O_3 + 3\,POCl_3 + 6\,HCl\,.$$

Wo es sich um Darstellung von Phosphoroxychlorid in grossem Maassstabe handeln sollte, kann man auch phosphorsauren Kalk bei Gegenwart von Chlorgas mit Kohle oder Kohlenoxyd reduciren.

Physikalische Eigenschaften. Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Phosphorchlorür sehr ähnlich riecht, aber erheblich höher siedet, nämlich bei 107,2°; bei 150° hat der Dampf eine Dichte von 5,334, bei hoher Temperatur dehnt er sich sehr stark aus, scheint sich also zu zersetzen. Bei der Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt das Phosphoroxychlorid, schmilzt aber wieder unter 0°.

Chemische Eigenschaften. Das Phosphoroxychlorid wirkt auf Wasser unter Erhitzung ein:

$$POCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl\,.$$

Die Salze schwacher Sauerstoffsäuren werden beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid zersetzt unter Bildung von phosphorsauren Salzen neben dem Chlorid der entsprechenden Säure. In der organischen Chemie verlaufen diese Reactionen meist sehr glatt und das Phosphoroxychlorid dient daher zur Darstellung von Säurechloriden.

Phosphorsulfochlorid. Die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Schwefelverbindung, das **Phosphorsulfochlorid**, $PSCl_3$, erhält man durch Erhitzen von

Phosphorchlorür mit Schwefel auf 130° im zugeschmolzenen Ro sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpe chlorid:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl,$$

daher geben auch viele Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelkohlen mit Phosphorpentachlorid das Phosphorsulfochlorid. Dieses ist flü farblos, stark lichtbrechend und riecht aromatisch. Das specif Gewicht ist 1,682 bei 0°, der Siedepunkt 125°. Durch Wasser es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff wandelt.

Chlorphosphorstickstoff.

Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, erhält man, wenn das Pr der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak mit Aether ausge und letzterer verdunstet wird. Bildet sich auch, wenn ein Gemisch 1 Theil Phosphorchlorid und 2 Theilen Salmiak erhitzt wird. Krysta aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, rhombischen Pri die bei 114° schmelzen. Siedet zwischen 250 bis 260°. Unlöslich in W

Phosphor mit Brom, Jod, Fluor.

Phosphortribromid und -pentabromid.

Mit Brom bildet der Phosphor ganz analoge Verbindungen mit Chlor. Man löst weissen Phosphor in Schwefelkohlenstoff, kül Eiswasser ab und lässt flüssiges Brom zutropfen. Das in Schw kohlenstoff schwer lösliche Phosphorpentabromid, PBr_5, sch sich in derben, citronengelben oder rothen Krystallen aus. Beim wärmen schmilzt es leicht zu einer rothen Flüssigkeit, bildet einen rothen Dampf, der aber schon bei 100° in Brom und Phosp tribromid zerfällt. Das Phosphortribromid ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 175° und dem specifi Gewichte 2,925 bei 0°. Von dem Phosphorchlorür unterscheidet e dadurch, dass es die Haut und Papier gelb färbt und brennba

$$4PBr_3 + 5O_2 = 2P_2O_5 + 6Br_2.$$

Jodphosphor.

Gegen Jod verhält sich der Phosphor wesentlich anders. E bindet sich ebenfalls leicht damit, aber die beim Chlor und Br charakteristische Pentahalogenverbindung ist nicht zu erhalten, dessen ausser dem Trijodid, PJ_3, noch ein Jodür, PJ_2, welche leicht dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog ist; die Formel ist Troost zu verdoppeln, also P_2J_4 analog dem P_2H_4.

Phosphorjodür.

Phosphorjodür, PJ_2, bildet orangerothe, lange, biegsame men, die bei 110° schmelzen und durch Wasser sogleich, analo Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müss zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält es Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Phosphorjodid.

Phosphorjodid, PJ_3, ist eine dunkelrothe, krystallinische, unter 55° schmelzende Masse; es ist zerfliesslich

Wasser, und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Phosphorfluorid.

Dem Fluor gegenüber hat der Phosphor wieder keine Neigung, dreiwerthig aufzutreten; ein Phosphorfluorür, PF_3, ist nur auf Umwegen zu erhalten. Das **Phosphorfluorid**, PF_5, entsteht dagegen leicht durch Umsetzung von Phosphorchlorid mit Fluorarsen, AsF_3:

$$3\,PCl_5 + 5\,AsF_3 = 3\,PF_5 + 5\,AsCl_3 .$$

Es ist **gasförmig**, hat die Dichte 4,49 (berechnet 4,40) und lässt sich verflüssigen, bei niedriger Temperatur auch krystallisirt erhalten. Es zeigt erst bei sehr hoher Temperatur Neigung, sich nach der Gleichung

$$PF_5 = PF_3 + 2\,F$$

zu zersetzen und greift daher bei gewöhnlicher Temperatur Glas nicht an. Mit Stickstoffdioxyd bildet es eine feste, weisse, krystallinische Verbindung PNO_2F_5, welche nur bei niederer Temperatur beständig ist. Mit wenig Wasserdampf bildet das Phosphorfluorid **Phosphoroxyfluorid**, POF_3, welches ebenfalls farblos und gasförmig ist, bei -50^0 sich verflüssigt, bei noch niederer Temperatur fest wird und im flüssigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur einen Druck von 15 Atmosphären ausübt; vom Wasser wird das luftförmige Phosphoroxyfluorid aufgenommen, aber nicht im unveränderten Zustande; die Lösung enthält Phosphorsäure und Flusssäure.

Phosphoniumhalogenverbindungen.

Verbindungen, welche ausser Phosphor und Halogen noch Wasserstoff enthalten, bilden sich durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Phosphorwasserstoff, PH_3, und entstehen ebenfalls durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phosphoniumhydroxyd, $PH_4(OH)$ (S. 367). Bei diesen **Phosphoniumhalogenverbindungen**, welche im Anschluss an die Ammoniumsalze bei den Alkalien behandelt werden sollen, ist bemerkenswerth, dass die Beständigkeit des Jodphosphoniums, PH_4J, eine grosse ist, während die entsprechende Verbindung des Broms wenig beständig, die des Chlors höchst zersetzlich ist und eine entsprechende Fluorverbindung überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte.

Fig. 160.



Fabrikation von weissem Phosphor.

Chemische Technik und Experimente.

Fabrikation von weissem Phosphor.

Zur Darstellung von Phosphor im Grossen dient die in Figur 160 abgebildete Ein-

richtung. Eine aus Monocalciumphosphatlösung vom specifischen Gewicht 1
durch Erhitzen mit 25 Procent Kohlepulver dargestellte innige Mischung

Fig. 161.

Darstellung von rothem Phosphor.

Kohlenstoff und Calci
metaphosphat, Ca(P
wird in granulirtem
stande in flaschenför
Retorten aus feuerfe
Thon gebracht. S
Retorten werden liege
Galeerenöfen erhitzt
die entweichenden
phordämpfe in dem
raume *f* in thönernen
lagen unter Wasser
sammelt. Jede Retorte
hält 10 bis 15 kg M
die Operation ist i
Stunden beendet.

Darstellung von rothem Phosphor im Grossen.

Zur Gewinnung
amorphen Phosphors
der geschlossene Kes
mit Porcellaneinsat
(Figur 161). Zur gl
mässigen Erhitzung

Fig. 162.



Bereitung von rothem Phosphor im Kleinen.

sphors ist die Feuerung keine directe, sondern um den Kessel *f* wei weitere Kessel *b* und *a* angeordnet, von denen der äussere it einer Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei angefüllt end der Zwischenraum *e* zwischen *f* und *b* Sand enthält. Man n Phosphor sorgfältig ab, giebt ihn in den Porcellaneinsatz *g*, 1 Deckel *m* und den Hut *c* und erhitzt allmählich, wobei Luft, t und Phosphorwasserstoff durch das Rohr *i*, den Hahn *k* und das und etwas Quecksilber beschickte Kesselchen *j* entweichen. Dann längere Zeit auf der Temperatur von 260°, schliesst den Hahn *k* kalten. Der erhaltene rothe Phosphor ist nie frei von unver- veissen Phosphor. Zur Reinigung schüttelt man ihn mit einer nlösung vom specifischen Gewicht 1,34 unter Zusatz von etwas ılenstoff, wobei der rothe Phosphor untersinkt, eine Lösung des osphors in Schwefelkohlenstoff aber auf der Chlorcalciumlauge Durch Auskochen mit concentrirter Natronlauge kann der rothe ollends von weissem Phosphor befreit werden; das Handelsproduct ten rein.

Darstellung von amorphem Phosphor im Kleinen.

arstellung von amorphem Phosphor im Kleinen benutzt man den gur 162. In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an sst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter rechtem Winkel und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge ters besitzt; diese Röhre taucht unter das in dem Cylinder *B* Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den r Retorte so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle che Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure Nun fügt man in die Tubulatur der Retorte ein Thermometer n und erhitzt allmählich im Oelbade bis auf 226°. Sehr bald

Fig. 163.



Verbrennung von Phosphor unter Wasser.

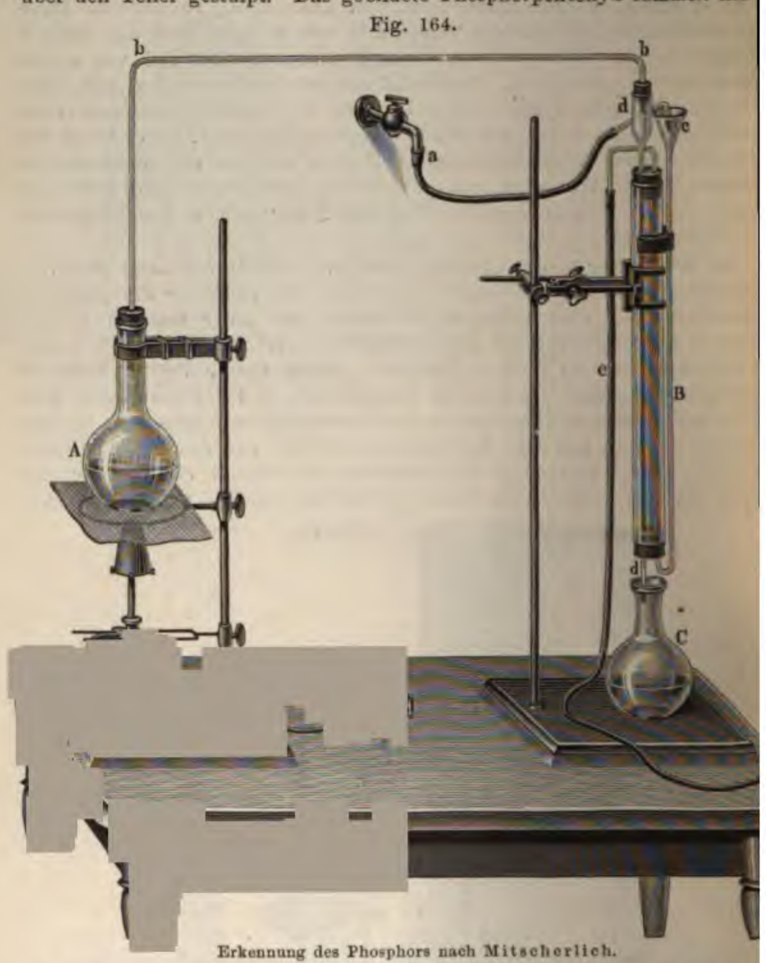
nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Th
in amorphen Phosphor verwandelt.

Die Eigenschaften des Phosphors werden durch folgende Versu
veranschaulicht:

Experimente mit Phosphor.

1. Die Verbrennung des Phosphors wird zweckmässig auf einem P
cellanteller in einem Schälchen vorgenommen und eine trockene Glasglo
über den Teller gestülpt. Das gebildete Phosphorpentoxyd sammelt sich

Fig. 164.



Erkennung des Phosphors nach Mitscherlich.

dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Figur 26, S. 108; vgl.
Darstellung von Phosphorpentoxyd, S. 378). 2. Entzündung des Phos
durch Reiben eines Stückchens Phosphor in einer unglasirten Reibs
3. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Ver
bringt man etwas Phosphor in ein weites Reagirrohr, giebt Wasser d
erwärmt im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors und leitet hi
aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Figur 163 a.

Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einem Messingrohre, welches an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulcanisirten Kautschuks angepasst ist. 4. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Vertheilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und tränkt mit dieser Lösung Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. Sowie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer und verbrennen mit glänzendem Lichte. 5. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Locale an einer Tafel schreibt. 6. Die **Flüchtigkeit** des Phosphors mit Wasserdämpfen erläutert folgendes Experiment, welches gleichzeitig zeigt, dass die **Dämpfe** des Phosphors leuchten. In den Glas-

Fig. 165.



Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme.
(*Dusart's Nachweis des Phosphors.*)

W Wasserstoffapparat, *F* Waschflasche mit Silbernitrat, *r* Wasserstoffcontrolflamme, r_1 phosphordampfhaltige Flamme, *K* Untersuchungsobject.

kolben *A* (Figur 164) bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b* und diese mit dem gläsernen Kühlrohre *dd*, welches in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes und lässt kaltes Wasser in den Trichter *c* fliessen, dessen unteres Ende auf dem Boden des Cylinders *B* ruht; es findet dadurch in letzterem eine aufsteigende Strömung von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *d* eintretenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fliesst durch *e* ab. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln einen leuchtenden Ring. Im Gefässe *C*, in welches das Destillat abfliesst,

findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der **forensischen Chemie** Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors bei Vergiftungen in Organen, im Mageninhalte, in Speisen handelt (**Mitscherlich's** Verfahren).

Dusart's Nachweis des Phosphors.

Sehr charakteristisch für den freien Phosphor ist auch die smaragdgrüne Färbung, welche bereits eine sehr kleine Menge von Phosphordampf der Wasserstoffflamme ertheilt (Figur 165 auf v. S.). Man entwickelt das Wasserstoffgas in W aus möglichst reinen Materialien, wäscht es in F mit Silbernitratlösung und entzündet es dann bei r, wobei die Flamme farblos und fast unsichtbar sein muss. Will man dies wirklich erreichen, so darf man freilich nicht, wie in der Figur gezeichnet, das Wasserstoffgas direct aus einer Glasspitze ausströmen lassen, sondern muss eine Platinspitze oder allenfalls auch einen Specksteinbrenner anwenden. Erweist sich die Flamme als farblos, das Wasserstoffgas also als rein, so lässt man es durch den Kolben K treten, in dem das auf Phosphor zu prüfende Untersuchungsobject auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Kalirohr R befreit das austretende Wasserstoffgas von beigemengtem Schwefelwasserstoff und die Flamme R erscheint, namentlich wenn man eine lange enge Glasröhre über die Flamme schiebt, in ihrer ganzen Ausdehnung leuchtend smaragdgrün gefärbt, wenn das Untersuchungsobject freien Phosphor enthält.

Fig. 166.



Apparat von **Grabowsky** zur Darstellung von Phosphorpentoxyd.

Darstellung von Phosphorpentoxyd.

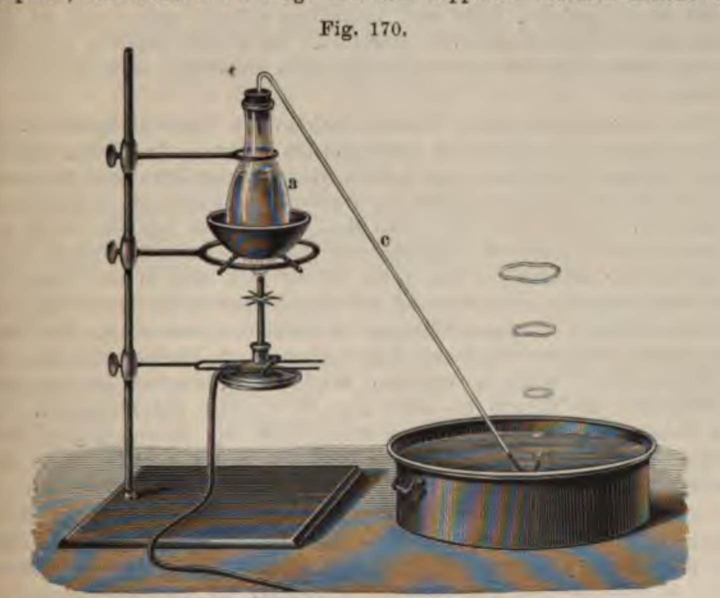
Um Phosphorpentoxyd im Kleinen darzustellen, genügt die auf Seite 108 in Figur 26 abgebildete Vorrichtung. Zur Darstellung grösserer Mengen des Pentoxyds bedient man sich nach **Grabowsky** des in Figur 166 gezeichneten Apparates. Er besteht aus einem unten offenen, 0,35 m hohen, 0,31 m weiten Cylinder aus Weissblech a mit dem etwa 25 mm weiten, innen umgebogenen Schornsteine b. Unter den Cylinder, der von einem Dreifuss getragen wird, stellt man ein Glasgefäss g mit einem Blechtrichter h, so dass zwischen h und dem Cylinder a eine Spalte übrig bleibt, durch welche Luft hindurchtreten kann. Der Phosphor wird bei e in den beweglichen, vorher erhitzten Kupferlöffel d in kleinen Stücken eingebracht und der Luftzutritt durch einen ausgeschnittenen Korkstopfen c, den man auf den Schornstein b auf-

als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anwenden, in welchem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt, wobei aber die Regelmässigkeit der sich bildenden Rauchringe Schaden leidet.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weisser, glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener, regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert. Figur 170 versinnlicht das Experiment.

Um zu zeigen, dass nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmässig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, concentrirter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol ent-

Fig. 170.



Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

wickelt man nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porcellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 Volumgewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen oder zwei Tropfen rother, rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. Sowie man eine grössere Menge von rother Salpetersäure zusetzt, verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erhält man durch nachstehendes Verfahren:

Darstellung von reinem Phosphorwasserstoffgas und von

Erbsengrosse Stücke von Jodphosphonium, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäss, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropfen ein Scheidetrichterrohr mit Kugel und Hahn und eine

Gasleitungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelröhre tropfenweise concentrirte Kalilauge auf das Jodphosphonium fliessen, so entwickelt sich ein sehr regelmässiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein ist. 7 g Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Jodphosphonium.

Um das zu diesem Versuche nöthige Jodphosphonium darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Thln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung $17\frac{1}{2}$ Thle. Jod in kleinen Portionen, destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure, verbindet dann die Retorte mit einer langen, weiten Glasröhre und giesst durch ein Trichterrohr 5 Thle. Wasser in kleinen Portionen hinzu. Alsbald verdichtet sich unter heftiger Reaction Jodphosphonium in dem weiten Glasrohre, während Jodwasserstoff entweicht. Schliesslich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten zerschlägt man es, und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten.

Darstellung von Phosphorchlorür als Vorlesungsversuch

Die **Darstellung des Phosphorchlorürs** bietet Gelegenheit, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Boden einer Retorte frisch ausgeglühten Sand und nachdem man sie zur Vermeidung der Feuersgefahr mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hat, welches man durch den Hals der Retorte zuleitet, wirft man sorgfältig mit Filtrirpapier abgetrocknete Stücke weissen Phosphors durch den Tubus der Retorte auf den Sand. Dann fügt man in den Tubus ein knieförmig gebogenes, bis dicht an die Phosphorstücke reichendes Glasrohr und leitet dadurch trockenes Chlorgas in schnellem Strome zu. Der Phosphor schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphorchlorür. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man, während des Einleitens von Chlorgas, die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist.

und im Grossen.

Handelt es sich nicht um ein Vorlesungsexperiment, so kann man den Apparat sehr viel einfacher einrichten. Man löst weissen Phosphor in Phosphorchlorür und leitet unter Kühlung mit kaltem Wasser in die in einem Kolben befindliche Lösung so lange Chlorgas ein, bis die Gewichtszunahme der Umwandlung des angewandten Phosphors in Phosphorchlorür entspricht. Dieses Verfahren, welches freilich voraussetzt, dass man sich bereits im Besitze einer **kleinen** Menge von Phosphorchlorür befindet, ist ausserordentlich bequem und dient auch zur **fabrikmässigen Darstellung** des Chlorürs.

Fabrikation von Phosphorchlorid.

Die Technik bedarf der Chloride des Phosphors in einigen organischen Betrieben; sie dienen als Hülfsmaterialien bei der Darstellung einiger Farbstoffe, Medicamente und Genussmittel, z. B. bei der Darstellung des Saccharins. Zur Fabrikation des **Phosphorpentachlorids** geht man nach älteren Vorschriften von einer Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff aus; man erhält jedoch ein reineres Product, wenn man Phosphorchlorür oder eine Lösung von weissem Phosphor in Phosphorchlorür so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis dieses unverändert durchgeht und dann das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlendioxyd verjagt.

Arsen.

Synonyma: Sandarache, Arsenikon (griechisch); Arsenicum metallicum (lat.); Scherbenkobalt, Fliegenstein (hüttenmännisch).

Zeichen As. Atomgewicht As = 74,52. Moleculargewicht As_4 = 298,08. Specifisches Gewicht 5,73 bei 14°. Drei- und fünfwerthig.

Vorkommen.

Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel, und namentlich mit Metallen, auch mit Edelmetallen (Gold). Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, und auch im käuflichen Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich meist geringe Mengen als arsenige Säure. Reichliche Mengen von Arsen enthalten die Mineralwässer von Levico und Roncegno in Südtirol, sowie die Guberquelle in Bosnien. Käufliches Zink ist immer arsenhaltig, daher auch das aus solchem Zink dargestellte Messing. Manchen technisch angewandten Metalllegirungen setzt man absichtlich Arsen zu; so z. B. dem Schrotmetall, aus welchem die Bleischrote gegossen werden, damit es sich leichter körnt (0,3 bis 1,0 Procent Arsen); ferner denjenigen Kupferzinnlegirungen, bei denen man ein hohes Lichtreflectionsvermögen wünscht, und die als Spiegelmetall im Handel sind.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation aus dem Arsenkies (Mispickel) gewonnen. Der Arsenkies, FeAsS, zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Schwefeleisen, FeS. Im Kleinen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von Arsentrioxyd und Kohle.

Physikalische Eigenschaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz und ein blätterig-krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammerschlage und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen, beim Erhitzen im geschlossenen Rohre schmilzt es unter dem Drucke seiner Dämpfe bei etwa 480°. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Sein Dampf besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch. Auch das Arsen bietet die Erscheinung der Allotropie dar. Man erhält es als ein amorphes, graues Pulver bei der Sublimation im Wasserstoffgase, und in einer ebenfalls amorphen, schwarzen Modification,

Allotrope Modificationen.

wenn Arsendampf auf 210 bis 220° vorsichtig abgekühlt wird. Erhitzt man diese beiden allotropen Modificationen auf 360°, so gehen sie wieder in die gewöhnliche krystallisirte über. Das Volumgewicht des amorphen Arsens ist geringer wie das des krystallisirten; es ist bei + 14° = 4,71. Der Dampf des Arsens besitzt eine citronengelbe Farbe; seine Dichte wurde bei 564° zu 10,6, bei 860° zu 10,2 gefunden (berechnet für As_4 10,4); bei Weissgluth zersetzen sich die vieratomigen Molecüle, aber reiner Dampf einatomigen Arsens ist bis jetzt noch nicht erhalten worden.

Chemische Eigenschaften.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. (Die amorphe Modification ist beständiger und bleibt an feuchter Luft wochenlang unverändert.) Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natrium oder durch Erwärmen erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Arsenhexoxyd. Im Chlorgase entzündet es sich im fein vertheilten Zustande ebenfalls und verbrennt zu Chlorarsen. In Wasser ist das Arsen unlöslich; aber bei Gegenwart von Wasser der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruhte die frühere Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; etwas schwieriger die amorphe Modification; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu arseniger Säure oxydirt.

Physiologische Eigenschaften.

Arsen ist ein starkes Gift. Die physiologischen Wirkungen des Arsens erinnern in mancher Hinsicht an diejenigen von Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Während aber beim Stickstoff nur einzelne Verbindungen (z. B. die Nitrite, das Hydroxylamin, das Hydrazin) energische Giftwirkungen ausüben, und beim Phosphor die höchsten Oxyde physiologisch indifferent sind (S. 357 und 362), wirken sämmtliche Arsenverbindungen intensiv auf den menschlichen und thierischen Organismus ein. Beim Phosphor kommt dem freien Elemente, dem weissen Phosphor, eine so energische Giftwirkung zu, wie wir sie bei keiner seiner Verbindungen (ausser vielleicht beim Phosphorwasserstoff) wieder finden. Beim Arsen ist dies anders; das freie Arsen kommt in toxischer Hinsicht wenig in Betracht, da es vom Organismus nur sehr langsam und unvollständig aufgenommen wird. Aehnlich verhalten sich die unlöslichen Schwefelverbindungen des Arsens, während der Arsenwasserstoff selbst in kleinsten Mengen eine furchtbar verheerende Wirkung ausübt. Auch das Arsenhexoxyd, As_4O_6 (weisser Arsenik), und die Salze der arsenigen Säure sind ziemlich starke Gifte, in einzelnen Fällen haben schon 0,1 bis 0,3 g Arsenhexoxyd den Tod zur Folge gehabt;

manche Menschen vertragen freilich viel mehr weissen Arsenik, namentlich wenn sie sich daran gewöhnt haben. Die Arsensäure und ihre Salze wirken noch milder als der weisse Arsenik. Als Gegengift giebt man Eisenhydroxyd. Nach der Resorption findet sich das Arsen hauptsächlich in der Niere uud in der Leber.

In seinen Verbindungen gleicht das Arsen in hohem Grade dem Phosphor: wir kennen ein Hexoxyd, As_4O_6, und ein Pentoxyd, As_2O_5, eine arsenige Säure, H_3AsO_3, und eine Arsensäure, H_3AsO_4, welche als dreibasische Säure Wasser abzuspalten vermag in ähnlicher Weise, wie die dreibasische Phosphorsäure. Auch die Wasserstoffverbindungen des Arsens, das gasförmige AsH_3 und das feste braune (noch wenig bekannte) As_4H_2 sind den entsprechenden Phosphorverbindungen ganz analog; ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechender Arsenwasserstoff, As_2H_4, ist freilich in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man seine Methylderivate, die wegen ihres üblen Geruches als Kakodylverbindungen bezeichnet werden.

Arsenhexoxyd, As_4O_6.

Synonyma: Weisser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd; Acidum arsenicosum (lat.).

Moleculargewicht As_4O_6 = 393,36. Specifisches Gewicht 3,69 bis 3,74. Procentische Zusammensetzung: 75,78 Procent Arsen, 24,22 Procent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Arsenhexoxyddampf enthalten 300 ccm Sauerstoffgas und 100 ccm Arsendampf.

Vorkommen. Arsenigsäureanhydrid findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe.

Darstellung. Arsenigsäureanhydrid bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mässig concentrirte Salpetersäure. Es wird aber im Grossen, auf den Arsenikhütten, durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der Dampf des bei dem Röstprocesse sich bildenden Arseniks wird in eigenen gemauerten Canälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und der so gewonnene Arsenik (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Eigenschaften. Das Arsenhexoxyd krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, es ist demnach dimorph. Im fein gepulverten Zustande stellt es ein schweres, weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen in

einem an dem einen Ende zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des Röhrchens, Figur 171a, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von Arsenhexoxyd.

Fig. 171 a.



Arsenhexoxyd bietet ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man es längere Zeit bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur, so wird es amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Dieses glasige oder amorphe Arsenhexoxyd ist schmelzbar und hat ein etwas höheres Volumgewicht, als das krystallisirte. Die glasige Modification erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung; sie wird allmählich undurchsichtig, weiss, porcellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification statt; er wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlasst.

Arsenhexoxyd ist ziemlich schwierig in Wasser löslich. Die Löslichkeit der beiden allotropen Modificationen: der glasartigen und der krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige löst sich nämlich schneller und in grösserer Menge in Wasser auf als die krystallisirte. 1 g des krystallisirten Arsenhexoxydes löst sich in 355 ccm Wasser von + 15°; 1 g des amorphen in 108 ccm Wasser von + 15°. 1 g der krystallisirten Modification löst sich in 46 ccm Wasser bei Kochhitze, 1 g der amorphen in etwa 30 ccm. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modificationen leichter löslich als in reinem Wasser. Die glasartige, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich Arsenhexoxyd als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf.

Arsenige Säure.

Die wässerige Auflösung des Arsentrioxydes, die arsenige Säure: H_3AsO_3, enthaltend, welche aber nicht für sich, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaction.

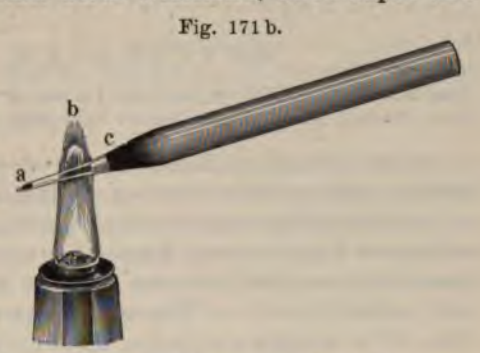
Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht zu Arsen reducirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung des Arseniks.

Bringt man nämlich in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens, Figur 171b, bei *a* ein oder ein Paar kleine Körnchen weissen Arseniks, schiebt darüber ein vorher geglühtes Kohlenspl[illegible] n *b*

itzt erst dieses zum Glühen, dann den Arsenik, so bildet sich, ein Dampf beim Durchgange durch die glühende Kohle reducirt n Spiegel von Arsen bei *c*.

ch beim Bestreuen von glühender Kohle mit Arsenik wird reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens elt. Arsenik wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und reducirende Agenucirt. Bringt man mit Salzsäure ver-ösung von Arsenik Kupferdraht, so ch auf dem Kupfer, i grosser Verdünin grauer Ueberzug en.

Fig. 171 b.



Arsenmetall aus weissem Arsenik mit Kohle.

lererseits vermag senhexoxyd auch Reductionswir-n auszuüben, indem labei zu Arsensäure so reducirt es, wie wir auf Seite 188 gesehen haben, die säure. Auch Jodlösungen werden durch Arsenhexoxyd sofort , indem sich Arsensäure bildet. Daher dient das Arsenhexoxyd, durch Sublimation sehr leicht in chemisch reinem Zustande h ist, als Reductionsmittel in der Jodometrie.

ch sonst findet das Arsenhexoxyd eine sehr mannigfaltige Ang, was wegen seiner ausserordentlich giftigen Eigenschaften beachten ist. Es dient zur Bereitung des Schweinfurter Grüns, ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als ationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und hen angewendet.

Verwendung.

i Vergiftungen mit Arsenik sind Eisenhydroxyd und Magnesia en Gegengifte.

Arsenpentoxyd, As_2O_5.

yma: Arsensäureanhydrid; Acidum arsenicicum anhydricum (*lat.*).

leculargewicht As_2O_5 = 228,44. Specifisches Gewicht 3,734. Pro- Zusammensetzung: 65,24 Procent Arsen, 34,75 Procent Sauerstoff.

senpentoxyd findet sich als solches in der Natur nicht. Es halten durch Erhitzen von Arsenhexoxyd, As_4O_6 (weissem), mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser, Verdunsten ung und Erhitzen des Rückstandes bis zur schwachen Rothgluth.

Eigenschaften.

Arsenpentoxyd stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und Arsenhexoxyd As_4O_6, zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in grosser Menge löslich. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer, und enthält die dreibasische Arsensäure, H_3AsO_4.

Arsensäure, H_3AsO_4.

Moleculargewicht H_3AsO_4 = 141,04. Procentische Zusammensetzung: 52,83 Procent Arsen, 45,04 Procent Sauerstoff, 2,13 Procent Wasserstoff.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht. Wohl aber kommen mehrere Salze derselben als Bestandtheile von Mineralien vor.

Eigenschaften.

Die bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte Lösung des Arsensäureanhydrides setzt bei einer Temperatur unter + 15° allmählich rhombische Prismen oder Tafeln des Hydrates $2H_3AsO_4 + H_2O$ ab, welche, sehr zerfliesslich, sich in Wasser unter starker Kälteentwickelung lösen. Bei 100° schmelzen sie, indem sie ihr Krystallwasser verlieren, und gehen in die normale Arsensäure, H_3AsO_4, über, welche in ebenfalls sehr leicht löslichen kleinen Nadeln krystallisirt. Die Auflösungen der Arsensäure reagiren und schmecken stark sauer, und werden durch schweflige Säure zu Arsenigsäureanhydrid, durch stärkere Reductionsmittel zu Arsenwasserstoff reducirt. Sie ist eine starke dreibasische Säure und liefert drei Reihen von Salzen, welche meist mit den correspondirenden orthophosphorsauren Salzen isomorph sind.

Arsensaure Salze.

Für die Erkennung und Bestimmung der Arsensäure ist namentlich ihr rothbraunes Silbersalz, Ag_3AsO_4, und das in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Salze der Phosphorsäure ganz analoge arsensaure Ammonium-Magnesium, NH_4MgAsO_4, von Wichtigkeit.

Durch Wasserabspaltung erleidet die Arsensäure sehr mannigfaltige Veränderungen, die sich von den bei der Phosphorsäure zu beobachtenden dadurch unterscheiden, dass als Endproduct der Wasserentziehung das Arsenpentoxyd auftritt, während das Phosphorpentoxyd auf analoge Weise nicht zu erhalten ist (S. 358) und dass dieses Arsenpentoxyd seinerseits wieder nicht glühbeständig ist.

Erhitzt man die Arsensäure auf 140 bis 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure über:

$$2H_3AsO_4 - H_2O = H_4As_2O_7 .$$

Pyro- und Metaarsensäure.

Steigt die Temperatur auf 200 bis 206°, so bleibt unter plötzlicher Entwickelung von Wasserdampf Metaarsensäure zurück:

$$H_4As_2O_7 - H_2O = 2HAsO_3 ;$$

letztere geht beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth in Arsenpentoxyd über:

$$2\,HAsO_3 - H_2O = As_2O_5$$

und dieses endlich in Arsenhexoxyd und Sauerstoff:

$$2\,As_2O_5 = As_4O_6 + 2\,O_2\,.$$

Arsenwasserstoffgas, AsH_3.

Moleculargewicht $AsH_3 = 77{,}52$. Gasdichte (Luft = 1) 2,69. Procentische Zusammensetzung: 96,13 Procent Arsen, 3,87 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsendampf.

Bildung und Darstellung. Arsenwasserstoff bildet sich stets, wenn Zink oder ähnliche Metalle bei Anwesenheit von Arsenverbindungen in verdünnten Mineralsäuren aufgelöst werden, neben viel Wasserstoff; in reinerem Zustande gewinnt man es aus Arsenzink oder besser aus Arsennatrium. Das Arsennatrium erhält man durch Erhitzen von metallischem Natrium in rohem, wasserstoffhaltigem Arsenwasserstoff:

$$2\,AsH_3 + 6\,Na = 2\,AsNa_3 + 3\,H_2\,.$$

Es zersetzt sich bereits mit Wasser:

$$AsNa_3 + 3\,H_2O = AsH_3 + 3\,NaOH\,,$$

besser jedoch verwendet man zur Zersetzung des Arsennatriums sehr verdünnte Mineralsäuren.

Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist farblos, riecht knoblauchartig und wirkt ganz ausserordentlich giftig. Er lässt sich verflüssigen, siedet bei — 55°, erstarrt bei niedriger Temperatur krystallinisch und schmilzt bei — 113½°. Die Wirkungen des Gases sind ungemein heimtückische und es ist daher vor dem Experimentiren damit ohne besondere Vorsichtsmaassregeln dringend zu warnen: die Chemiker Gehlen und Bullacke starben an den Wirkungen des Arsenwasserstoffs erst nach neun bezw. zwölf Tagen: trotz dieser langen Zeit war eine ärztliche Hülfe nicht möglich.

Chemische Eigenschaften. Der Arsenwasserstoff besitzt noch schwächer basische Eigenschaften als der Phosphorwasserstoff. Dagegen zeigt er eine gewisse Neigung, mit Metallsalzen zu reagiren unter Bildung von Arsenmetallen, welche als Arsenwasserstoff aufzufassen sind, in dem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Silbernitrat. Bringt man eine ganz concentrirte Lösung von Silbernitrat mit Arsenwasserstoff in Berührung, so bildet sich eine eigenthümliche gelbe Verbindung der Formel $Ag_6As(NO_3)_3$. Dieses gelbe Arsensilbernitrat zersetzt sich mit Wasser unter Schwarzfärbung; der schwarze Niederschlag enthält Arsensilber.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulichweisser Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden

Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird es leicht zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich jenseits der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel, ab.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsensulfür.

Eine natürliche Verbindung des Arsens mit Schwefel ist das Realgar, rothes Schwefelarsen von der Zusammensetzung AsS; es ist auch ein Hauptbestandtheil des durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereiteten Rothglases, welches ausserdem bei der Glasfabrikation als Reductionsmittel Verwendung findet. Rothglas ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muscheligem Bruche; reines Arsensulfür krystallisirt in rubinrothen, monoklinen Prismen. Früher wurde das Arsensulfür häufiger als jetzt als Malerfarbe und in der Feuerwerkerei (für Weissfeuer) verwendet.

Arsentrisulfid.

Ausser dem Realgar kommt in der Natur noch ein schwefelreicheres Arsensulfid vor, das Auripigment, As_2S_3. Das Auripigment hat im Gegensatz zu dem rothen Realgar eine citronengelbe Farbe. Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in den dieser Zusammensetzung entsprechenden Mengen, sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Lösungen von arseniger Säure. Das Gelbglas, welches in den Arsenikhütten durch Sublimation von Arsenhexoxyd mit Schwefel dargestellt wird, besteht der Hauptsache nach aus unverändertem Arsenhexoxyd, welches meist nur einige Procente Arsentrisulfid enthält und dadurch gelb gefärbt ist. Das Arsentrisulfid besitzt eine intensive Färbung und wurde daher früher als Malerfarbe benutzt.

Arsenpentasulfid.

Das Arsenpentasulfid, As_2S_5, erhält man durch Zusammenschmelzen von Arsen mit überschüssigem Schwefel und Ausziehen des unverbundenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff als ein hell citronengelbes Pulver, welches oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels zu einer röthlichgelben Flüssigkeit zusammenschmilzt und bei höherer Temperatur unverändert sublimirt. Auch beim Lösen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in kalter, concentrirter Salzsäure und Sättigen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fällt sofort Arsenpentasulfid, welches man ohne zu erwärmen abfiltriren und auswaschen muss. Auf schwach salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen wirkt Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht ein, wohl aber fällt er in der Wärme unter solchen Bedingungen ganz reines Arsenpentasulfid, As_2S_5. Das Pentasulfid besitzt eine hervorragende

ichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung des rsens. Es ist die bequemste Form, in der man das Arsen zur ägung bringen kann.

Bunsen'sche Methode der Arsenbestimmung.

Diese Verhältnisse sind bereits von Robert Bunsen festgestellt worden, e Angaben von Bunsen sind aber in neuerer Zeit unberechtigter Weise if Grund ungenügender Versuche angegriffen worden. Erst im Jahre 97 haben Piloty und Stock gezeigt, dass die Bunsen'sche Methode ır Fällung des Arsens als Pentasulfid in der That eine ausgezeichnete ist, enn man nur die Fällung genau nach Bunsen's Angaben in warmer, hr schwach salzsaurer Lösung vornimmt, da concentrirte Salzsäure in r Wärme die Arsensäure theilweise reducirt und auch das bereits gefällte ılfid weiter verändert.

Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Arsenchlorür.

Arsen verbrennt im Chlorgase zu dem sehr flüchtigen Arsenhlorür, $AsCl_3$. Ausser diesem Arsenchlorür oder Arsentrichlorid t eine andere Chlorverbindung des Arsens nicht bekannt, namentch ist zu merken, dass das Arsen, hierin dem Phosphor unhnlich, nicht fünf Atome Chlor zu binden vermag, sondern nur drei. Virkt Chlorwasserstoff oder Chlorphosphor auf die Oxyde des Arsens in, so bildet sich stets nur das Arsentrichlorid. Das Arsenchlorür, sCl_3 = 180,02 enthält 58,61 Procent Chlor neben 41,39 Procent rsen, bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom pecifischen Gewicht 2,205 bei 0° und erstarrt bei niederer Temperatur u glänzenden Krystallnadeln, welche etwa bei — 18° schmelzen. Das rsenchlorür siedet bei 134°, sein Dampf besitzt die Dichte 6,3 und nthält demnach in 100 ccm 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsenampf. Es ist bereits bei niederer Temperatur sehr flüchtig und wird urch Wasser theilweise unter Salzsäureabspaltung in Arsenhexoxyd, s_4O_6, verwandelt, wobei sich als Zwischenproduct ein Arsenoxychlorid, $sOCl$, bildet.

Arsentribromid.

Ganz analog verhält sich das Arsentribromid, welches in Prismen rystallisirt, ein specifisches Gewicht von 3,66 besitzt, bei etwa 25° schmilzt nd bei 220° siedet.

Jodarsen.

Das Jod zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Arsen; es ildet je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Verbindungen, denen e Formeln AsJ_2, AsJ_3 und AsJ_5 zukommen.

Fluorarsen.

Mit dem Fluor bildet das Arsen ein Arsentrifluorid, AsF_3 (Schmelzinkt — 8°, Siedepunkt 63°), ein Arsenpentafluorid, AsF_5, und ein Arsenyfluorid, $AsOF_3$; die letzteren beiden Körper sind aber nur in Gestalt von oppelverbindungen mit Fluorkalium bekannt.

Statistisches.

Die Production von freiem Arsen, weissem Arsenik (Arsenhexoxyd, $_4O_6$), Gelbglas und Rothglas beträgt auf der ganzen Erde etwas mehr 10 000 t. Eine wichtige Productionsstätte, die grösste Deutschıds, ist Freiberg in Sachsen.

Geschichtliches.

Das gelbe und das rothe Schwefelarsen waren schon im Alterthum bennt. Theophrast gebraucht zuerst den Namen ἀρσενικόν (*arsenikon*). Der

arabische Gelehrte Geber (Ende des achten Jahrhunderts) kannte das Arsenhexoxyd und stellte damit das weisse Arsenkupfer dar, aber erst Albertus Magnus (1193 bis 1280) beschrieb die Darstellung des freien Arsens aus dem Arsenhexoxyd mittelst reducirender Substanzen (Seife). Lemery untersuchte 1675 das Arsen genauer und reihte es den Halbmetallen (Bastardmetallen) zu.

Chemische Technik und Experimente.

Auf der Bildung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff beruht die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat (Figur 172).

Marsh'scher Apparat.

A ist eine Woulff'sche Flasche, in welcher sich Zink und Wasser befindet, *ab* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an einer Stelle verjüngte Glasröhre, die in eine feine, offene,

Fig. 172.



Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis.

aufrecht stehende Spitze mündet, *c* ein Heberrohr, um die Flüssigkeit in der Flasche, ohne den Apparat auseinandernehmen zu müssen, entfernen zu können.

Giesst man durch die Trichterröhre in die Flasche reine, verdünnte Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mässig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in die Flasche, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulichweisser Flamme, aus der

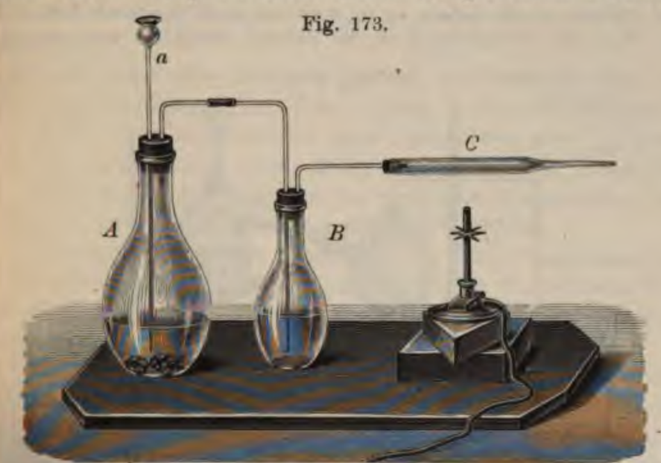
weisse Nebel (von Arsenigsäureanhydrid) erheben. Hält man in die
nme trockene Porcellanplatten, eine Porcellanschale oder dergleichen, so
agen sich darauf braunschwarze, glänzende Flecken von Arsen nieder,
in Salpetersäure und in unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

Erhitzt man ferner einen Theil der Glasröhre, wie die Abbildung
t, mittelst einer Gaslampe zum Glühen, so bildet sich jenseits der er-
ten Stelle in der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so
findlich, dass wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen
lecken können.

Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens.

Sämmtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch
Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyan-
um und Abscheidung von Arsen reducirt. Es gründet sich hierauf eine

Fig. 173.

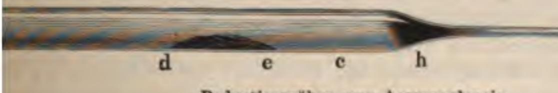


Arsennachweis nach Fresenius und Babo.

hode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vor-
. Die Reduction erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre
Kohlensäure vorgenommen wird. Den dazu dienenden Apparat ver-
licht Figur 173.

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlendioxyd
rickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure streicht,
ocknet, und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche in Figur 174

Fig. 174.



Reductionsröhre zum Arsennachweis.

nders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das Schwefel-
n, mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die Kohlensäure
mtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reductionsröhre
mt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorg-
gst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome

entwickelt werden muss, so erhitzt man erst die Stelle *c* der Röhre mittelst einer Lampe zum Glühen und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann alsbald bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Auf der **Flüchtigkeit des Chlorarsens** beruht die Methode zur Entdeckung des Arsens von **Fyfe-Schneider** (Figur 175). Nach den genannten Autoren bringt man bei gerichtlichen Untersuchungen die auf Arsen zu prüfende Substanz unter reichlichem Zusatz von Kochsalz in die Retorte *a*, trägt durch das Trichterrohr allmählich concentrirte Schwefelsäure ein und fängt die Dämpfe in dem Ballon *b* auf, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Stopfens an einer Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäss *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und

Fig. 175.



Ausmittelung des Arsens nach Fyfe-Schneider.

im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefässe *e* befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Verfahren von Emil Fischer zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

Dies **Schneider**'sche Verfahren leidet an dem Uebelstande, dass **Arsensäure**, die höchste Oxydationsstufe des Arsens, dabei nur sehr langsam und unvollständig in Arsenchlorür umgewandelt wird. Setzt man aber der Untersuchungsmasse ein Eisenoxydulsalz zu, so erfolgt die Reduction zu Arsenchlorür glatt und leicht. Nach **Emil Fischer** versetzt man daher zur analytischen Abscheidung des Arsens aus Gemengen das Gemisch mit Eisenchlorür, und leitet in der Wärme einen Strom von Salzsäuregas hindurch, wobei alles Arsen in das Destillat übergeht. Auch wenn man durch eine Arsensäure oder arsenige Säure enthaltende siedende Lösung ein Gemisch von viel Chlorwasserstoff- und wenig Schwefelwasserstoffgas leitet, geht alles Arsen in das Destillat (**Piloty** und **Stock**).

Antimon.

ıyma: *Stibium, Regulus Antimonii (lat.); Spiessglanzmetall; Antimony (engl.).*

ichen Sb. Atomgewicht Sb = 119,52. Specifisches Gewicht (Wasser 7. Drei- und fünfwerthig.

Vorkommen und Gewinnung.

ɔrkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen in ɪur, meist an Schwefel und an Sauerstoff gebunden, auch als ɪtimon, $SbAs_3$; es wird hüttenmännisch folgendermaassen dar- : Schwefelantimon wird aus dem Grauspiessglanzerz aus- olzen, geröstet und in mässiger Glühhitze mit Kohle und Pott- zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als *Regulus* idet.

ɪs so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Von befreit man das Antimon durch Schmelzen mit $^1/_{10}$ Salpeter in Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium in die Schlacke Doch muss das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon lten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

ı Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen 0 g Schwefelantimon, 42 g Eisenfeile, 10 g wasserfreiem Natrium- ınd 2 g Holzkohle, oder auch durch Reduction von Natrium- timoniat, $NaSbO_3$.

Eigenschaften.

ɪs Antimon besitzt eine bläulichweisse Farbe, vollkommenen lanz, ein krystallinisch-blätteriges Gefüge, ist spröde, leicht rern und leicht schmelzbar. Es schmilzt im reinen Zustande etwa 630° (nach früheren Angaben viel niedriger) und kry- t beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Tem- verflüchtigt es sich und destillirt oberhalb 1300°. Die Destil- muss in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre vorgenommen , da das Metall nicht nur durch Sauerstoffgas sofort oxydirt ondern sogar den Wasserdampf bei hoher Temperatur zersetzt:

$$2\,Sb + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,H_2\,.$$

ı der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es d verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruch- ıuch erhebt. Wirft man eine geschmolzene, rothglühende Antimon- ron einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere le Kügelchen, die radienförmig aus einander laufen.

ɪs Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter elsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses, ches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und nsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der der Einwirkung, zu Chlorür oder Chlorid gelöst. Im gepulverten le verbrennt es im Chlorgase schon ohne äussere Wärmezufuhr

zu Antimonchlorid. In schmelzendem Zustande absorbirt es Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so grosse Uebereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dass es mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, andererseits besitzt das Antimon viele physikalische Eigenschaften, die ihm einen metallischen Charakter verleihen; ihm fehlt nur die Ductilität der wahren Metalle. Mit Zinn und mit Blei liefert es Legirungen, welche einen sehr vollkommenen Metallcharakter tragen; der technische Werth solcher Legirungen (Letternmetall, Britanniametall) besteht im Wesentlichen darin, dass durch den Zusatz von Antimon die Ductilität des Bleies und des Zinks herabgemindert ist (Hartblei).

Geschichtliches.

Geschichtliches. Einige Verbindungen des Antimons scheinen schon den Alten bekannt gewesen zu sein. Das Metall wurde aber erst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Seine Verbindungen haben vorzüglich Proust und Berzelius näher kennen gelehrt.

Antimonhexoxyd, Sb_4O_6.

Synonyma: Stibium oxydatum, Antimonoxyd, antimonige Säure, Flores antimonii, Antimontrioxyd.

Moleculargewicht $Sb_4O_6 = 573{,}28$. Procentische Zusammensetzung: 83,38 Procent Antimon, 16,62 Procent Sauerstoff.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüthe (Weissspiessglanzerz) in wohl ausgebildeten, glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems, als Senarmontit in regulären Octaëdern krystallisirt, aber auch als erdiger, amorpher Ueberzug anderer Antimonerze (Antimonocker).

Auch künstlich lässt es sich krystallisirt erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Octaëdern, es ist demnach dimorph. Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weissen Dämpfe des gebildeten Antimonoxydes zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiessglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes, weisses Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Die Dampfdichte beträgt bei 1560° 19,6 bis 20,0 (berechnet 19,2). Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Antimondioxyd, SbO_2, welches nicht flüchtig ist; es kann daher nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasser-

stoffsäure langsam auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, Zink unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermaassen als Säure (daher der frühere Name antimonige Säure) und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Physiologische Wirkungen.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen besitzen lange nicht so starke physiologische Wirkungen, wie das Arsenhexoxyd und die arsenigsauren Salze. Seit den Arbeiten von Basilius Valentinus (Triumphwagen des Antimonii) sind die Verbindungen des Antimons in früheren Jahrhunderten ausserordentlich viel zum medicinischen Gebrauche herangezogen worden. Viele dieser Präparate, die damals nicht in chemisch reinem Zustande dargestellt wurden, werden wesentlich durch ihren Arsengehalt gewirkt haben; jetzt sind sie fast alle verlassen und selbst der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali), dessen Wirkung als *Vomitivum* zweifellos ist, hat nur noch toxikologisches Interesse. Die tödliche Dosis von Brechweinstein beträgt etwa 30 g.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5.

Synonymon: Antimonsäureanhydrid.

Moleculargewicht $Sb_2O_5 = 318,44$. Procentische Zusammensetzung: 75,07 Procent Antimon, 24,93 Procent Sauerstoff.

Darstellung.

Antimonpentoxyd erhält man durch Erhitzen von Antimon mit Salpetersäure und Verflüchtigung der überschüssigen Säure bei einer unter der Glühhitze liegenden Temperatur.

Eigenschaften.

Antimonpentoxyd bildet ein blass citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches sich in Wasser gar nicht, in Säuren nur sehr schwer auflöst, aber durch wässerige Lösungen von Schwefelammonium oder Schwefelnatrium reichlich aufgenommen wird. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonaten entwickelt es Kohlensäure und geht in Antimoniate über. Durch Fällen der wässerigen Lösungen der Antimoniate mit Salpetersäure (durch überschüssige Salzsäure werden die Antimoniate leicht gelöst) erhält man die freie Antimonsäure als weissen Niederschlag. Die dreibasische Antimonsäure, H_3SbO_4, vermag gleich der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung in eine Metantimonsäure, $HSbO_3$, überzugehen, und zwar schon beim Erhitzen auf 175°. Mit dieser, der Metaphosphorsäure entsprechenden Metantimonsäure darf nicht die Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, verwechselt werden, welche durch ein in kaltem Wasser fast unlösliches Natronsalz, $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, ausgezeichnet ist und von ihrem Entdecker Frémy unzutreffender Weise Metantimonsäure genannt wurde.

Antimondioxyd.

Beim Erhitzen gehen alle diese Hydrate zunächst in Antimonpentoxyd über, aber dieses ist selbst nicht glühbeständig (vgl. das ähnliche Verhalten des Arsenpentoxyds, S. 388). Das Antimonpentoxyd geht bei Glühhitze in ein **Antimondioxyd**, SbO_2, über:

$$2\,Sb_2O_5 \;=\; 4\,SbO_2 + O_2\,.$$

Auch das Antimonhexoxyd bildet beim Erhitzen unter Luftzutritt die nämliche Verbindung (S. 396). Das Antimondioxyd wird in den Lehrbüchern häufig mit verdoppelter Molecularformel geschrieben und als antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd bezeichnet, aber ohne thatsächliche Grundlage. Das Moleculargewicht des Antimondioxyds ist unbekannt, seine Dampfdichte lässt sich nicht bestimmen, Salze liefert das Oxyd nicht, und es liegt daher nicht der mindeste Grund vor, die empirische Formel SbO_2, welche dieses Oxyd des Antimons mit den Dioxyden anderer Elemente (Silicium, Zinn, Blei, Mangan, Rubidium) in Parallele setzt, durch eine complicirtere Formel zu ersetzen. Wie viele Superoxyde, so macht auch das Antimondioxyd aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Entsprechend seiner Zusammensetzung $SbO_2 = 151,28$ enthält das Antimondioxyd 79,02 Procent Antimon neben 20,98 Procent Sauerstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

Synonyma: Stibin, Antimonwasserstoffgas.

Moleculargewicht $SbH_3 = 122,52$. Procentische Zusammensetzung: 97,55 Procent Antimon, 2,45 Procent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die Bildungsweisen und das Verhalten des Antimonwasserstoffs, SbH_3, sind denen des Arsenwasserstoffs ganz analog. Wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich neben viel Wasserstoff dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porcellan schwarze Flecke von Antimon ab, welche mit Arsen nicht verwechselt werden können, da sie in Natriumhypochloritlösung unlöslich sind. Reiner und concentrirter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Antimonwasserstoffgas durch Behandlung von Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür.

Eigenschaften.

Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches einen eigenthümlichen Geruch besitzt, der entfernt an Schwefelwasserstoff, aber nicht an Arsenwasserstoff erinnert. Das Gas ist brennbar und bildet eine blasse, bläulichgrüne Flamme, welche dicke, weisse Rauchwolken von Antimonhexoxyd, Sb_4O_6, aussendet. Das Antimonwasserstoffgas ist viel zersetzlicher als das Arsenwasserstoffgas. Bereits beim Erwärmen auf 150° beginnt die Abscheidung von Antimon und bei 200 bis aller Antimonwasserstoff zersetzt, während Arsenwasserst Temperatur noch ganz unverändert bleibt.

Eine Verbindung Sb_4H_2, entsprechend dem festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2, ist noch unsicherer, als der feste Arsenwasserstoff, As_4H_2. Eine explosive Modification des Antimons wird auf elektrolytischem Wege erhalten und hat sich als wasserstoffhaltig erwiesen.

Fester Antimonwasserstoff.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Halogenen.

Gegen Schwefel und gegen Chlor tritt das Antimon sowohl dreiwerthig als auch fünfwerthig auf. Die Sulfide des Antimons, Sb_2S_3 und Sb_2S_5, tragen den Charakter geschwefelter Säureanhydride; sie lösen sich in Schwefelnatrium, Schwefelkalium oder Schwefelammonium zu Sulfosalzen, welche sich von den Antimoniaten nur dadurch unterscheiden, dass der gesammte Sauerstoffgehalt dieser Salze in ihnen durch Schwefel ersetzt ist. Auch mit vielen Schwermetallsulfiden bildet das Antimonsulfür, Sb_2S_3, und das Antimonsulfid, Sb_2S_5, salzartige Doppelverbindungen, welche als Mineralien häufig vorkommen. Das Antimonchlorür, $SbCl_3$, und das Antimonchlorid, $SbCl_5$, stehen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen den sich mit Wasser zersetzenden Chloriden des Phosphors und den in Wasser löslichen Schwermetallchloriden.

Antimonsulfür, Sb_2S_3.

Moleculargewicht $Sb_2S_3 = 334{,}53$. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) ... Procentische Zusammensetzung: 71,46 Procent Antimon, 28,54 Procent Schwefel.

Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blätterige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein geringeres Volumgewicht (4,15) zeigt und Nichtleiter der Elektricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

Grauspiessglanzerz.

Ausserdem kommen sehr zahlreiche Mineralien vor, in denen das Antimonsulfür in Form von Thioantimoniten mit basischen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt ist. So findet es sich mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrikenit, ferner als dunkles Rothgültigerz, Schwarzgültigerz und Myargyrit. Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz. Mit Schwefelsilber und

Schwefelblei das Schilfglaserz. Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, als Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen: den Polybasit. Mit Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefelarsen die Fahlerze.

Reindarstellung des Antimonsulfürs.

In der Natur ist das Antimonsulfür niemals rein, sondern stets arsenhaltig. Künstlich lässt sich reines Antimonsulfür durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittelst Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangerother Niederschlag.

Eigenschaften.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, reducirt.

Oxysulfide des Antimons: Spiessglanzglas,

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in Schwefeldioxyd und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Theile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiessglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiessglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige, braune bis hyacinthrothe Masse erhält. Eine ähnliche Verbindung kommt als Rothspiessglanzerz vor. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd war auch der Mineralkermes der Pharmacie.

Mineralkermes.

Anwendung.

Das Antimontrisulfid findet als Heilmittel bei Halskrankheiten eine nur noch sehr beschränkte Anwendung. Eine grosse Bedeutung hat aber der Spiessglanz und die anderen Schwefelantimonmineralien als Ausgangsmaterial für alle Antimonverbindungen, welche namentlich für die Baumwollfärberei von grosser Bedeutung sind (vgl. unten bei Fluorantimon), sowie für die Darstellung des Antimonmetalles.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5.

Synonyma: Sulfur auratum Antimonii, Goldschwefel, Antimonsulfid, Fünffach-Schwefelantimon.

Moleculargewicht $Sb_2S_5 = 398{,}47$. Procentische Zusammensetzung: 59,99 Procent Antimon, 40,01 Procent Schwefel.

Bildung.

Antimonpentasulfid erhält man durch Fällen einer weinsauren wässerigen Lösung von Antimonchlorid, $SbCl_5$, mit Schwefelwasserstoff:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S = Sb_2S_5 + 10\,HCl,$$

oder durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ (Schlippe'sches Salz), mit verdünnten Säuren.

Darstellung.

20 g Schlippe'sches Salz werden in 120 g Wasser gelöst und in eine Mischung von 6,6 g Schwefelsäure mit 200 g Wasser unter Um-

schütteln eingegossen, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen.

Das Antimonpentasulfid ist ein dunkel orangerothes Pulver, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und Schwefelalkalien auflöst (unter Bildung von Sulfosalzen). Es löst sich bereits in Kalium- oder Natriumcarbonatlösungen, nicht aber in Ammoniumcarbonatlösung. Auch in Weinsäure ist das reine Präparat unlöslich, während das Handelsproduct an Weinsäurelösungen häufig Antimonhexoxyd, Sb_4O_6, abgiebt.

Eigenschaften.

Das Antimonpentasulfid dient als Zusatz zum vulcanisirten Kautschuk, dem es die bekannte rothe Farbe ertheilt. Früher wurde es auch vielfach als Arzneimittel angewendet.

Verwendung.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

Synonyma: Butyrum antimonii; Spiessglanzbutter; Antimonchlorür; Dreifach-Chlorantimon.

Moleculargewicht $SbCl_3 = 225{,}02$. Schmelzpunkt 73°, Siedepunkt 223,5°. Specifisches Gewicht 3,064 bei 26°. Procentische Zusammensetzung: 53,12 Procent Antimon, 46,88 Procent Chlor.

Antimontrichlorid bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes überschüssiges Antimon, durch Destillation von Antimon mit Quecksilberchlorid oder mit Chlorsilber und durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure.

Bildung.

Zur Darstellung des Antimontrichlorids werden 100 g gepulverter Grauspiessglanz mit 500 ccm roher Salzsäure in einem Kolben unter dem Abzuge erhitzt unter allmählichem Zusatze von etwa 4 g Kaliumchlorat. Wenn das Erz verschwunden ist, filtrirt man durch Glaswolle vom Schwefel ab und destillirt aus einer Retorte, wobei zuerst wässerige Salzsäure, dann eine concentrirte, häufig von Eisenchlorid gelb gefärbte Chlorantimonlösung, endlich schön weisses, krystallinisch erstarrendes, reines Chlorantimon übergeht.

Darstellung.

Antimontrichlorid krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden, rhombischen Krystallen, welche ätzende Eigenschaften besitzen und an der Luft durch Wasseranziehung in eine butterartige Masse (Antimonbutter) übergehen. Durch Wasser wird es in Antimonhexoxyd und Salzsäure gespalten:

Eigenschaften.

$$4\,SbCl_3 + 6\,H_2O = Sb_4O_6 + 12\,HCl\,;$$

dabei treten verschiedene Oxychloride (Algarothpulver) als Zwischenproducte auf.

Das Antimontrichlorid sowie seine Doppelsalze mit Chlornatrium oder Chlormagnesium finden als Beize für Baumwolle und für Eisen (zum Bronziren von Gewehrläufen) Verwendung.

Verwendung.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$.

Synonyma: Fünffach-Chlorantimon, Antimonperchlorid.

Moleculargewicht $SbCl_5$ = 295,40. Procentische Zusammensetzung: 59,54 Procent Chlor, 40,46 Procent Antimon.

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Ueberschuss des letzteren. Antimon, als Pulver in eine Flasche mit überschüssigem Chlorgase geschüttet, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid. Antimonchlorür addirt in der Kälte direct Chlorgas:

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5.$$

Eigenschaften. Antimonpentachlorid ist eine an der Luft rauchende, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche in niedriger Temperatur zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt — 6° erstarrt, schwerer als Wasser ist und beim Erhitzen bei 140° unter theilweisem Zerfall in Antimontrichlorid und Chlorgas zu sieden beginnt. Mit wenig Wasser oder Wasserdampf bildet es feste Hydrate, $SbCl_5 + H_2O$ und $SbCl_5 + 4H_2O$; auch mit Salzsäure, Blausäure, Chlorschwefel, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid verbindet es sich zu krystallisirten Substanzen.

Verwendung. Antimonpentachlorid findet wegen seiner Eigenschaft, leicht unter Chlorabspaltung in Antimontrichlorid überzugehen, in der organischen Chemie als Chlorüberträger in ähnlicher Weise Verwendung, wie wir dies beim Phosphorpentachlorid beschrieben haben (S. 370).

Verbindungen des Antimons mit Brom, Jod, Fluor.

Antimontribromid, $SbBr_3$, ist fest und farblos, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen, schmilzt bei etwa 90°, siedet bei etwa 270°. Antimontrijodid, SbJ_3, bildet rothe oder gelbe Krystalle von verschiedenen Formen, schmilzt bei 166° und siedet bei 401°. Antimonpentajodid, SbJ_5, schmilzt bei 79° und dissociirt sehr leicht. Antimontrifluorid, SbF_3, Antimonpentafluorid, SbF_5, Antimonfluochlorid, SbF_2Cl_3, und Antimonoxyfluorid, $SbOF_3$, sind durch ihre Neigung zur Bildung löslicher Doppelsalze ausgezeichnet und finden daher in der Baumwollfärberei Verwendung, wo es sich darum handelt, Antimon aus wässerigen Lösungen bei Gegenwart von Tannin auf die Baumwollfaser niederzuschlagen, da auf solcher Tanninantimonbeize basische Farbstoffe sehr fest zu haften pflegen. Ausser den Fluorverbindungen des Antimons benutzt die Textilindustrie auch noch eine Anzahl [illegible]nischer Antimonverbindungen, unter denen der Brechwei[illegible] [illegible]ste ist.

Erkennung und Bestimmung des Antimons.

Antimonverbindungen werden daran erkannt, dass ihre Lösungen — rch Zusatz von Weinsäure bringt man die sonst schwer löslichen bstanzen leicht in Lösung — mit Schwefelwasserstoff orangerothe, Schwefelammonium lösliche, in kohlensaurem Ammoniak unlösliche ederschläge geben. Auf Kohle mit dem Löthrohr erhitzt, geben sie an der Luft rauchendes, nach dem Erstarren sprödes Korn von tallischem Antimon. Die grösste Schwierigkeit macht, namentlich nn es sich um sehr kleine Mengen handelt, die Unterscheidung und ennung des Antimons von dem ihm in vieler Hinsicht sehr ähnhen Arsen.

Antimonsauerstoffverbindungen geben im Marsh'schen Apparate ganz nliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl auf Porcellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer, eigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äusseres isehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffs in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, so scheidet sich ein hwarzer Niederschlag von Antimonsilber, Ag_3Sb, aus.

Zur quantitativen Trennung des Arsens vom Antimon benutzt man s Verfahren von Piloty und Stock (S. 394); das Antimon bleibt 1 Destillationsrückstande.

Bor.

Zeichen B. Atomgewicht B = 10,86. Specifisches Gewicht des kryallirten Bors 2,68 (des amorphen 2,45). Dreiwerthig.

Vorkommen.

Das Bor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff Form von Borsäure und von Boraten (Boracit, Tinkal, Boronatrolcit, Borocalcit, Pinnoit) in vulcanischen Gegenden und in Kalisalzgern vor. Beide Arten des Vorkommens erklären sich durch die lüchtigkeit und Löslichkeit der Borverbindungen, die erstere Eigenhaft lässt sie mit Gasen und Wasserdämpfen in den Fumarolen aus er Tiefe an die Erdoberfläche steigen und die zweite führt sie mit em Wasser dem Meere zu, aus welchem sie sich erst beim starken indunsten mit den Mutterlaugensalzen in Form der genannten Mineralien bscheiden. 1 cbm Meerwasser enthält 0,2 g Bor. Borsäure ist auch n Bestandtheil der Turmaline, des Datoliths und Axinits; aus den erwitterten Gesteinen gelangt sie in kleiner Menge in den Boden und ird von vielen Pflanzen aufgenommen; sie findet sich daher in der sche mancher Pflanzen, im Obst, in deutschen und in californischen einen als normaler Bestandtheil, wenn auch immer nur in ganz inimalen Mengen.

Bildung.

Freies Bor bildet sich aus Borsäure oder Borax durch Reduction it Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium oder Phosphor.

Darstellung.

100 g geschmolzener und noch heiss fein gepulverter Borax werden mit g Magnesiumpulver gut gemischt, die Masse in einen hessischen Tiegel

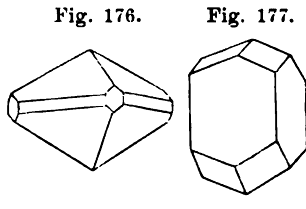
gefüllt, festgedrückt und mit einer Schicht von reinem Borax bedeckt. diese Operationen müssen möglichst rasch und in erwärmten Gefässen geführt werden, da der entwässerte Borax sehr hygroskopisch ist. Man schliesst den Tiegel mit einem dazu angefertigten, gut passenden Deckel starkem Eisenblech mit übergreifendem Rande und erhitzt im Rössler's Ofen (s. unten) eine Viertelstunde zur Rothgluth. Nach dem Erkalten zer man das Reactionsproduct, kocht es mit Wasser, dann mit Salzsäure, en wieder mit Wasser aus und trocknet das restirende graubraune Pulver dem Wasserbade.

Reindarstellung.

Das so erhaltene Rohproduct ist meist amorph und noch sehr un Entzieht man ihm durch Auskochen mit Säuren die beigemen Metalle, so verflüchtigt sich ein Theil des Bors als gasförmiger wasserstoff, ein Theil geht in festen Borwasserstoff über. Das e haltene Gemenge von unreinem Bor mit festem Borwasserstoff sch man zur Reinigung bei Nickelschmelzhitze mit Aluminium zusam löst nach dem Wiedererkalten das Metall in Salzsäure und trennt Borkrystalle von den Boraluminiumkrystallen (welche sich namen dann reichlich bilden, wenn der Ofen nicht heiss genug war) d Abschlämmen oder durch Auskochen mit Salpetersäure.

Eigenschaften.

Das Bor bildet bald dunkel granatrothe, bald honiggelbe lichthyacinthrothe, bald endlich auch wohl völlig farblose Kryst deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle (F 176, 177) besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur dem des Diamants vergleichbaren G und zeigen deshalb, obgleich im Allge nen durchscheinend bis durchsichtig, beträchtlicher Dicke Metallglanz. Härte des Bors ist sehr bedeutend grösser als die des Korunds; es ko das Bor in der Härte dem Diamant gl Das krystallisirte Bor widersteht stärkstem Erhitzen der Oxydation. S bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxyd sich nur oberflächlich. Bei der Temperatur des elektrischen (verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen. Im Chlorgase erhitzt, zündet es sich und verbrennt zu Chlorbor; im Stickgase giebt es stickstoff (S. 408). Säuren wirken weder in der Kälte noch Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alk bei Rothgluth aufgelöst.


Fig. 176. Fig. 177.

Bordiamanten.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors ze sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbu verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen mengungen fremder Stoffe her. Die Borkrystalle enthalten h Aluminium, Stickstoff, Kohlenstoff.

Das amorphe Bor bildet ein braunes Pulver, das

Gewicht erheblich niedriger gefunden wird, als dasjenige des krystallisirten Bors (1,8 bis 2,45); in feiner Vertheilung absorbirt es Gase wie Kohle und wie Platinmohr und zeigt daher ähnliche katalytische Wirkungen. Beim Erhitzen an der Luft oder im Stickoxydgase verbrennt es leicht mit starkem Glanze, unter Bildung eines Gemisches von Borsesquioxyd und Borstickstoff. Salpetersäure, Königswasser, concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren es zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reductionsmittel. Im Wasserdampf geglüht, entwickelt es Wasserstoffgas und verwandelt sich in Borsäure; im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt, liefert es Schwefelbor unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Auch auf Chlormetalle wirkt es in hoher Temperatur reducirend; es wird Chlorbor gebildet und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die specifische Wärme des Bors deutet auf ein hohes Moleculargewicht und ist, wie diejenige des Kohlenstoffs (vergl. S. 418), sowohl von der Beschaffenheit als von der Temperatur des Materials abhängig.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten. Clemens Winkler hat dann im Jahre 1890 gezeigt, dass sich das Bor in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff zu vereinigen vermag (zu Verbindungen, welche freilich noch nicht in reinem Zustande isolirt worden sind) und dass das amorphe Bor immer Borwasserstoff enthält.

Borsesquioxyd, B_2O_3.

Synonyma: Bortrioxyd, Borsäureanhydrid.

Moleculargewicht $B_2O_3 = 69{,}36$. Procentische Zusammensetzung: 68,57 Procent Sauerstoff und 31,43 Procent Bor.

Das Borsesquioxyd bildet sich beim Verbrennen des Bors in reinem Sauerstoff und wird durch Glühen von Borsäure, $B(OH)_3$, dargestellt:

$$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Es bildet eine farblose, durchsichtige, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze, treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus und löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von (häufig schön gefärbten) Gläsern. An der Luft wird das Borsesquioxyd undurchsichtig, weiss, zerfällt zu Pulver, und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäure.

Borsäure, $B(OH)_3$.

Synonyma: Sal sedativum, Acidum boricum (lat.); Sedativsalz (veraltet); normale Borsäure, Orthoborsäure.

Moleculargewicht H_3BO_3 = 61,50. Procentische Zusammensetzung: 77,46 Procent Sauerstoff, 17,66 Procent Bor, 4,88 Procent Wasserstoff.

Vorkommen.

Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulcane und in mehreren heissen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen in Italien: in den sogenannten *Maremme di Toscana*. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei *Monte Cerboli*, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen *Fumarolen*. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Aehnliche Emanationen hat man in Californien und im Kaukasus entdeckt; auch auf den Liparischen Inseln hat man Borsäurequellen aufgefunden. Das Mineral Sassolin (bei Sasso), auf der Insel Volcano, ist feste Borsäure.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedendheiss gesättigten Lösung von borsaurem Natrium mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren der rohen, käuflichen toscanischen Borsäure aus kochender, verdünnter Schwefelsäure kann man reine gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmässig in Italien gewonnen, indem man Fumarolendämpfe bei Monte Cerboli in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lange andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich in Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Säure.

Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte flache Becken: Lagoni (*A* auf Figur 178), in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes abgelassen, während der erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen *DDD* geleitet und hier bis zur Krystallisation concentrirt; dies geschieht ebenfalls durch die heissen Dampfstrahlen der Fumarolen.

Eigenschaften.

Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle dar, die ein specifisches Gewicht von 1,435 bei 15° besitzen und sich bei dieser Temperatur in 25,6 Thln. Wasser auflösen. Eine kalt gesättigte Borsäurelösung enthält daher 3 bis 4 Procent, eine heiss gesättigte dagegen über

ᴐcent Borsäure.
Lösung besitzt
schwach bitter-
und adstringi-
Geschmack,
nur schwach
kmuspapier,
aber Curcuma-
Letztere Re-
wodurch sie
en verwechselt
könnte, wenn
hr Verhalten
Lackmus un-
ichtigt lässt,
sserordentlich
lich und dient
n Spuren von
e zu ent-
vergl. unten).
Weingeist ist
h. Ihre wein-
e Lösung
nit charakte-
r, intensiv
r Flamme,
ertheilt also
ne des Wein-
eine grüne
Trotz ihrer
ständigkeit
t sie in ihren
n Lösungen
unerheb-
ige mit dem
ampfe, in
ichlicherer
i weingei-
sung, weil
rem Falle
itige Bor-
rbindung
ther) ent-

Fig. 178.

Darstellung der Borsäure aus Fumarolen.

Die Auflösung der Borsäure röthet Lackmus und bräunt Curcumapapier.

Ihre weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme.

Metaborsäure.

Erhitzt man Borsäure anhaltend auf 80 bis 100°, so verlie[r]
Wasser und geht in die einbasische **Metaborsäure**, BO(OH),

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O\,.$$

Metaborsäure schmilzt bei 160° und geht beim stärkeren Erhitz[en]
noch wasserärmere Verbindungen, beim Glühen schliesslich in
sesquioxyd über:

$$2\,HBO_2 = B_2O_3 + H_2O\,.$$

Weder für die dreibasische noch für die einbasische Bor[säure]
sind die normalen Salze mit Sicherheit bekannt. Vielmehr zeig[en]
meisten borsauren Salze eine anomale Zusammensetzung, und
sich von einer **Tetraborsäure**, $H_2B_4O_7$, ab. Diese Säure en[tsteht],
wenn man die dreibasische Borsäure längere Zeit bei einer Temp[eratur]
von 140 bis 160° erhält, und zwar indem aus 4 Molecülen de[r]
5 Molecüle Wasser austreten:

Tetraborsäure.

$$4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O = H_2B_4O_7\,.$$

Der **Borax**, das technisch wichtigste Salz der Borsäure, i[st]
Natriumsalz dieser Säure.

Physiologische Eigenschaften, Verwendung und Erkennung.

Die Borsäure besitzt fäulniswidrige Eigenschaften und wird dahe[r]
in dreiprocentiger Lösung, in der medicinischen Praxis sehr vielf[ach als]
mildes Antisepticum verwendet. Verwerflich ist dagegen die häuf[ig vor]
kommende Verwendung der Borsäure zur Conservirung von Nahrung[s- und]
Genussmitteln, denn die Borsäure ist ein Fremdkörper, dessen Aufna[hme in]
den Organismus in grösseren Mengen Vergiftungserscheinungen und
den Tod zur Folge haben kann. Zur Erkennung dienen die Reactio[nen mit]
Weingeist und mit Curcumapapier. Die letztere stellt man in der W[eise an,]
dass man die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnt[er Salz]
säure versetzt, bis sie eben Lackmuspapier stark röthet. Dann trän[kt man]
mit dieser Lösung Streifen von Curcumapapier und trocknet sie bei m[ässiger]
Wärme. Durch die Borsäure wird der gelbe Curcumafarbstoff in ein[en]
anderen, rothbraunen Körper verwandelt. Die rothbraunen Papier[e]
nehmen beim Eintauchen in verdünnte Natronlauge eine charakter[istische]
schwarzgrünliche Färbung an; beim Eintauchen in verdünnte Salzsäur[e kehrt]
die braune Färbung wieder zurück.

Die borsauren Salze sind meist schwer löslich, aber leicht schm[elzbar.]
Sie befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körpe[r. Aus]
diesem Grunde benutzt man Borate als **Flussmittel**, um Schmelzun[gen ein]
zuleiten.

Borstickstoff, BN.

Moleculargewicht BN = 24,80. Procentische Zusammensetzung: 56[,21 Pro]
cent Stickstoff, 43,79 Procent Bor.

Bildung.

Borstickstoff bildet sich direct durch Einwirkung von St[ickstoff]
auf amorphes Bor bei hoher Temperatur, durch Einwirkung v[on Am]
moniakgas auf amorphes Bor bei Rothgluth (wobei der Wassers[toff des]
Ammoniaks entweicht) und indem man über erhitztes amorph[es]

einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte, und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff.

Darstellung.

Man stellt den Borstickstoff dar durch Glühen von wasserfreiem Borax mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Bei dieser Operation entsteht ausser Borstickstoff noch Chlornatrium, Wasser und Borsäure. Durch Erhitzen von 25 g geschmolzener und sehr fein zerriebener Borsäure mit 50 g Harnstoff bis zum Glühen, und Auslaugen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man auch Borstickstoff.

Eigenschaften.

Der Borstickstoff bildet ein leichtes, weisses, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln daraus bei 200° Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Metaborsäure:

$$BN + 2H_2O = HBO_2 + NH_3.$$

In reinem Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlichweissem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlicher Flamme zu Borsäure. Mit Flusssäure verbindet sich der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid:

$$BN + 4HF = NH_4BF_4.$$

Verbindungen des Bors mit Phosphor und mit Schwefel.

Borphosphor.

Der Phosphor bildet mit Bor eine Verbindung BP, dieser **Borphosphor** lässt sich aber nicht wie der analog zusammengesetzte Borstickstoff durch directe Vereinigung der beiden Elemente, sondern nur auf Umwegen (aus Borjodid oder Borbromid mit Phosphor oder Phosphorwasserstoff) erhalten.

Schwefelbor.

Mit Schwefel verbindet sich das Bor zu einem dem Borsesquioxyd analog zusammengesetzten **Schwefelbor**, B_2S_3, indem es bei hoher Temperatur im Schwefeldampfe direct mit rothem Lichte verbrennt. Auch durch Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffstrome oder durch Erhitzen von Borsesquioxyd mit Kohle im Schwefelkohlenstoffdampf wird Schwefelbor (Borsulfid, Borsesquisulfid) erhalten. Er bildet seidenglänzende, weisse Kryställchen, die in der Hitze im Schwefelwasserstoffstrome flüchtig sind. Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelbor mit grosser Heftigkeit:

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 3H_2S.$$

Verbindungen des Bors mit Halogenen.

Borchlorid.

Borchlorid, BCl_3, bildet sich durch directe Vereinigung der Elemente, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor

und durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsesquioxyd mit Kohle. Man stellt es dar durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über das nach Seite 404 durch Glühen von Borax mit Magnesium erhaltene borhaltige Rohproduct, welches bereits bei mässiger Wärme mit dem Chlor reagirt:

$$2\,B + 3\,Cl_2 = 2\,BCl_3 .$$

Das Bortrichlorid wird in einer Kältemischung verdichtet; es siedet bereits bei + 18° und hat bei + 17° ein specifisches Gewicht von 1,35. Entsprechend seinem Moleculargewicht BCl_3 = 116,36 enthält es neben 90,66 Procent Chlor nur 9,34 Procent Bor; seine Dampfdichte beträgt 4,033 (berechnet 4,030). Das Borchlorid besitzt grosse Neigung, mit anderen Chloriden krystallisirte Doppelverbindungen zu bilden. Die Verbindung mit Nitrosylchlorid schmilzt bei 24°, diejenige mit Phosphoroxychlorid bei 73°.

Das Borbromid, BBr_3, siedet bei 91°, das Borjodid, BJ_3, ist fest und bildet grosse hygroskopische Krystalle.

fluorid. Eine besondere Neigung besitzt das Bor zur Vereinigung mit Fluor. Das Fluorbor oder Borfluorid, BF_3, bildet sich beim Erhitzen von Borsesquioxyd mit Flussspath auf hohe Temperatur und ist noch leichter zu erhalten, wenn man das Borsesquioxyd oder noch einfacher geschmolzenen Borax mit Flussspath und Schwefelsäure erwärmt. Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches sich bei — 110° erst unter starkem Drucke verdichtet, stechend riecht und an der Luft stark raucht, indem es durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Mit

fluor- serstoff- re. Flusssäure vereinigt es sich zu einer sehr starken Säure, der Borfluorwasserstoffsäure, HBF_4, welche durch eine Reihe charakteristischer, schwer löslicher Salze ausgezeichnet ist. Die Neigung des Bors, unter Bindung von vier Atomen Fluor diese einbasische Säure zu bilden, ist so stark, dass beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit den ebenfalls sauer reagirenden Borsäurelösungen eine alkalische Reaction erhalten wird.

Kohlenstoff.

Synonyma: Carboneum (lat.); Carbone (franz.); Carbon (engl.). Der durchsichtig regulär krystallisirte Kohlenstoff heisst Diamant, Adamas (lat.), Diamond (engl.), Demant (veraltet); der dunkle, wenig durchsichtige Diamant wird Carbonado genannt. Die undurchsichtige hexagonale Krystallform des Kohlenstoffs heisst Graphit, Plumbago (lat.); Wasserblei, Reissblei, Blacklead (engl.). Der amorphe Kohlenstoff heisst Kohle, Carbo (lat.); Charbon, Houille (franz.); Coal, Charcoal (engl.).

Zeichen C; man unterscheidet mitunter Diamant, Graphit und amorphe Kohle als αC, βC und γC. Atomgewicht C = 11,92. Specifisches Gewicht des Diamants 3,50 bis 3,55. Vierwerthig.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In reinem Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien (Provinz *Minas-Geraës*), in Ostindien, auf Borneo und im südlichen Afrika (am Cap). Er kommt theils eingewachsen im Conglomerat, im Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) und im Xanthophyllit (Ural) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse. Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reissblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiss und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur und Yps. Im gebundenen Zustande findet sich der Kohlenstoff als Bestandtheil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Thierorganismus bildenden Verbindungen, ist also ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Thierreich selbst. Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der geschichteten Gesteine. Dieselbe ist über alle Theile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet; mächtig tritt sie beispielsweise in China, in England, am Rhein, an der Ruhr, in Sachsen, Böhmen und Schlesien auf.

Bildung. Amorpher Kohlenstoff entsteht bei der Zersetzung organischer Substanzen unter Druck in längeren geologischen Epochen (Braunkohle, Steinkohle, Anthracit), beim Glühen organischer Substanzen (Holz, Knochen, Fleisch und Blut) unter Luftabschluss (Holzkohle, Knochenkohle, Thierkohle), sowie bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichen kohlenstoffreichen Körpern (Kienruss, Lampenruss), auch bei der Verbrennung organischer Substanzen im Chlorgase (S. 295 u. 300). Bei sehr hoher Temperatur scheidet sich der Kohlenstoff nicht amorph, sondern hexagonal krystallisirt als Graphit aus. So bildet sich z. B. Graphit beim Schmelzen des Eisens

mit Kohle im Hochofenbetriebe (Hochofengraphit), wo er sich beim langsamen Erstarren des Gusseisens, zum Theil in grossen Krystallen ausscheidet. Auch der Koks, der Rückstand der bei sehr hoher Temperatur ausgeführten Vergasung der Steinkohlen, nähert sich in seinen Eigenschaften dem Graphit. Diamant bildet sich, wenn sich Kohlenstoff unter sehr starkem Drucke bei mässiger Temperatur aus gasförmigen oder aus glühflüssigen Lösungen (geschmolzenes Eisen oder Silber) abscheidet.

Reindarstellung.

Die gewöhnliche amorphe Kohle ist ein sehr unreiner Kohlenstoff; reinen amorphen Kohlenstoff erhält man am bequemsten durch Glühen von krystallisirtem Rohrzucker unter Luftabschluss oder durch Ausglühen von Lampenruss im Wasserstoffstrome, wobei die dem Lampenruss anhaftenden unverbrannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen oder zersetzen. Graphit wird in reinem Zustande gebildet, wenn Acetylen oder acetylenhaltige Gase glühende Röhren durchstreichen:

$$2\,C_2H_2 \;=\; 3\,C + CH_4\,,$$

sowie als Destillationsrückstand bei der Rectification hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus eisernen Retorten mit directer Feuerung. Man gewinnt daher reinen Graphit als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation (Retortengraphit) und bei der Paraffin- und Solarölfabrikation. Diamant wird bis jetzt nicht künstlich dargestellt, da die Schwierigkeiten der Fabrikation zu erhebliche sind.

Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Kohlenstoffs ist seine Fähigkeit, in verschiedenen allotropen Modificationen aufzutreten. Wir haben diese Eigenschaft zwar bereits bei den meisten Metalloiden kennen gelernt (vergl. z. B. S. 255 und 351), aber bei keinem anderen Elemente sind die physikalischen Unterschiede so gross, wie bei den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, der als Graphit oder als amorphe Kohle einen der weichsten, als Diamant den härtesten von allen Körpern darstellt.

Allen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs gemeinsame Eigenschaften.

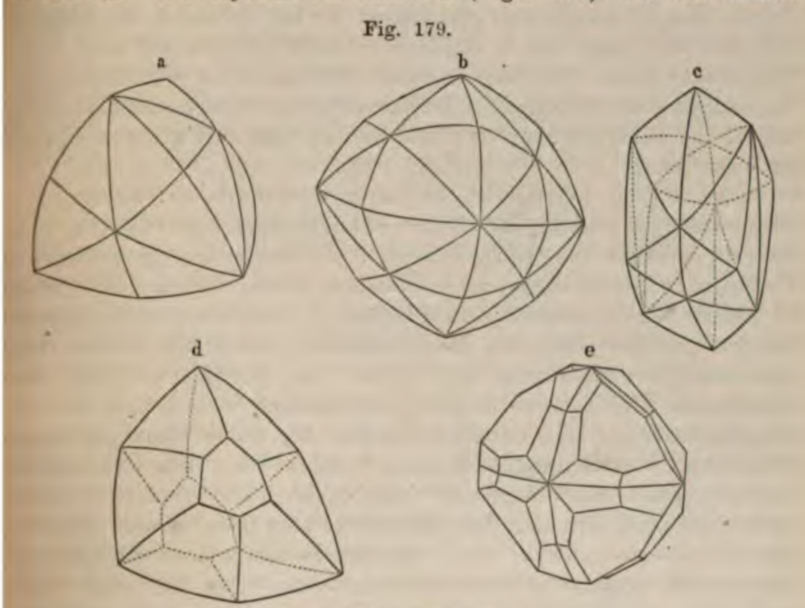
Die allen drei Modificationen des Kohlenstoffs: dem Diamant, dem Graphit und der organischen Kohle, gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende: Alle drei Modificationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar, wohl aber bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu verflüchtigen, sonach bei Abschluss der Luft vollkommen feuerbeständig und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln gänzlich unauflöslich. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie mehr oder weniger leicht zu Kohlensäure. Graphit und Diamant sind viel schwieriger verbrennlich, als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur, wenn in reinem Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, während die Holzkohle z. B. schon an der Luft mässig erhitzt, verbrennt. Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle

der bei Weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches an einem Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Diamant.

Der Diamant bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoctaëder. Die Krystalle des Diamants (Figur 179) sind vollkommen

Fig. 179.



Natürliche Diamantkrystalle.

spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein ungemein hohes Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Diese verschiedenen Färbungen scheinen von sehr geringen Mengen färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Sein Pulver erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamanten, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser“, d. h. ihr

Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nächst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste (daher der Name Adamas oder der Unbezwingliche) und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper (mit Ausnahme vielleicht des Bors und des Siliciumcarbids) übertroffen wird, so wird er am besten durch sein eigenes Pulver: den Demantbord, geschliffen. Er ist Nichtleiter der Elektricität und wird beim Reiben elektrisch. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur unter Abschluss der Luft verwandelt er sich etwa beim Schmelzpunkt des Stabeisens in Graphit, ebenso im elektrischen Flammenbogen. Im Sauerstoffgase verbrennt der Diamant mit grossem Glanze zu Kohlensäure.

Der Diamant ist nächst dem Bor der härteste aller Körper.

Graphit.

Der Graphit krystallisirt in Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blätterig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Er besitzt eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu Bleistiften), und besitzt eine nahezu zehnmal geringere Härte als der Diamant, ist sonach sehr weich. Sein specifisches Gewicht beträgt nur 1,8 bis 2,3. Der Graphit leitet den elektrischen Strom ziemlich gut (Leitvermögen des reinen Ceylongraphits 0,07, dasjenige unreinen Graphits nicht selten 20 mal geringer). Auch das Wärmeleitungsvermögen, welches stets dem elektrischen Leitvermögen annähernd proportional ist, ist beim Graphit erheblich grösser als beim Diamant. Die genannten Daten beziehen sich übrigens auf Graphitsorten, welche noch sehr unrein sind; alle natürlich vorkommenden Graphite enthalten Asche, welche 5 bis 15 Procent und noch mehr ausmacht und Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk und Magnesia enthält.

Chemisches Verhalten des Graphits.

Luzi hat gefunden, dass der natürliche Graphit in zwei wesentlich verschiedenen Modificationen vorkommt. Befeuchtet man nämlich z. B. den Graphit von Ticonderoga (Staat New-York) mit rauchender Salpetersäure und erhitzt auf dem Platinblech zur Rothgluth, so bläht sich der Graphit mächtig auf und bildet grosse wurmartige Gebilde, während andere Graphitsorten, z. B. der Graphit von Sibirien, einer zweiten Gruppe angehören, die diese Aufblähungsreaction nicht liefert. Bei der Oxydation geht der Graphit, und zwar am leichtesten der sehr fein vertheilte Graphit, welcher beim Glühen der Gruppe I natürlicher Graphite nach Befeuchten mit Salpetersäure in Form wurmartig aufgeblähter Massen hinterbleibt, in Graphitsäure über, welche gelbe glänzende Kryställchen bildet, die etwa 56 Procent Kohlenstoff, 42 Procent Sauerstoff und 1,8 Procent Wasserstoff enthalten.

Fein vertheilter Graphit, z. B. durch Glühen von mit rauchender Salpetersäure befeuchtetem Ceylongraphit hergestellt, wird mit dem dreifachen Gewicht chlorsauren Kaliums gemengt und unter Abkühlung vorsichtig mit ganz concentrirter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wird dann noch einen Tag lang auf dem Wasserbade bei etwa 80° erhalten. Dann versetzt man mit Wasser, wäscht aus, trocknet und wiederholt die Einwirkung des Chlorats und der Salpetersäure, bis aller Graphit in gelbe Graphitsäure umgewandelt ist, was sehr viel rascher von statten geht, wenn man die Oxydation durch die Einwirkung des Sonnenlichtes unterstützt.

Darstellung der Graphitsäure.

Die Graphitsäure geht bei weiterer Oxydation in Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, über.

Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Thierorganismus vorzugsweise zusammensetzenden Materien, enthalten Kohlenstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so werden sie zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritte der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydirt und entweicht als solches; bei unvollständigem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der grösste Theil des Kohlenstoffs als sogenannte Kohle, ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Verbindungen, die die Asche organischer Körper bilden, zurück.

Organische Kohle.

Der von diesen Verunreinigungen befreite und durch Verbrennung organischer Körper künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Russ), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende, compacte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind, und ein sehr verschiedenes Volumgewicht besitzen.

Künstlich dargestellter reiner Kohlenstoff

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen, oder durch den Verwesungsprocess organischer, namentlich pflanzlicher Stoffe gebildet werden, als solche aber, wie bereits oben bemerkt, noch keineswegs reinen Kohlenstoff darstellen, sind: die Holzkohle, die Thierkohle (das sogenannte Beinschwarz), die Torfkohle und die fossilen Kohlen, worunter man Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und Koks (durch Destillation von empyreumatischen Stoffen befreite Steinkohle) begreift.

Verschiedene Arten der organischen Kohle

Das äussere Ansehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden, und im Wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Structur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Structur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält ausser Kohlenstoff etwa 1 Procent Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Procent Asche. Sie wird im Grossen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf, gewonnen. Die Thierkohle oder das sogenannte Beinschwarz ist Kohle,

Holzkohle.

Thierkohle.

erhalten durch Glühen von Knochen, Blut oder anderen thierischen Substanzen. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Sie ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (Calciumphosphat) und enthält ausserdem noch Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur entweicht.

Fossile Kohlen: Bildung derselben.

Die **fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle** und **Anthracit**, sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprocesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprocesse organischer Körper entstanden sind, in Folge dessen wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen und Pflanzen überhaupt zwischen geschichteten Steinen als sogenannte Kohlenlager, als Anthracit, Steinkohle oder Braunkohle eingeschlossen finden.

Ihr relatives Alter.

Die fossilen Kohlen ordnen sich ihrem relativen Alter nach, mit den jüngsten beginnend, wie folgt: 1. Braunkohle, 2. Steinkohle, 3. Anthracit. Obgleich nun aber die Braunkohle die jüngste der fossilen Kohlen ist, so ist dieselbe doch allen Thatsachen nach lange vor menschlicher Zeit als Holzmasse abgelagert, und es lässt sich daraus auf das Alter der Steinkohle und des Anthracits ein ungefährer Schluss ziehen. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit 94 bis 98 Procent.

Koks.

Koks nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohlen zurückbleiben, und welche daher hauptsächlich als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhalten werden. Sie sind ziemlich gute Wärme- und Elektricitätsleiter, ähnlich dem Graphit.

Die fossilen Kohlen dienen namentlich als Feuerungsmaterial zur Erzeugung hoher Hitzegrade, bedürfen aber, um zu brennen, eines guten Zuges. Auch zur Leuchtgasbereitung finden sie ausgedehnte Anwendung.

Russ.

Russ (Kienruss, Lampenruss) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man ihnen den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Russ sind, ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in einer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niederer Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Antheil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die **chinesische Tusche** enthält als Hauptbestandtheil einen sehr feinen Lampenruss.

Alle diese Arten sogenannter organischer Kohle sind in ihren Eigenschaften modificirt durch die in denselben enthaltenen Beimengungen, ihren Aggregatzustand, ihren Ursprung u. s. w. Alle nehmen Theil an den jeder Art von Kohlenstoff gemeinsamen Charakteren.

Eigenthümliches Verhalten der Pflanzen- und Thierkohle,

Die Pflanzen- (Holz-) und Thierkohle aber zeigen gewisse höchst merkwürdige Eigenthümlichkeiten, die den anderen Kohlenstoffmodificationen und Kohlearten, wie der Steinkohle etc., mehr oder weniger abgehen.

Der Holz- und Thierkohle kommt nämlich ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase zu, welches so bedeutend ist, dass 1 Volumen Kohle

bis 90 Volumina Gas zu verschlucken vermag. Die Holzkohle besitzt ese gasabsorbirende Kraft in höherem Grade als die Thierkohle, und scheint dieselbe in geradem Verhältnisse zu ihrer Porosität zu stehen. In nlicher Weise und meist wohl gerade in Folge ihrer gasabsorbirenden igenschaft, absorbirt sie Riechstoffe und Wasserdampf und dabei tritt eine bedeutende Temperaturerhöhung auf, dass grössere Massen fein vertheilten ohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und iechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulniswidrig in einer isher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung ls Conservirungsmittel für Fleisch, des Wassers bei Seereisen, durch Aufewahrung desselben in innen oberflächlich verkohlten Tonnen, als Heil- und einlichkeitsmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren (Kohlenkissen) u. s. w.

gegen Gase, gegen Riech- und Fäulnisstoffe,

Noch merkwürdiger aber ist ihre Eigenschaft, aus Lösungen verschieener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu ntziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich arbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe und Metalloxyde. Ihrer Eigenchaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die hierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der olzkohle, als Entfärbungsmittel, im Grossen vorzugsweise bei der uckerraffination angewendet. Von der Eigenschaft der Kohle, gewisse toffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum soenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in ösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, sowie gegen Metalloxyde.

So vorzügliche Dienste eine poröse Kohle zum Entfärben und Desooriren auch im Laboratorium leistet, so sind doch mit ihrer technischen nwendung beträchtliche Materialverluste verbunden. Man ist daher sowohl ei der Spiritus- als bei der Zuckerraffination gegenwärtig auf das Eifrigste estrebt, die Kohlereinigung für den Grossbetrieb entbehrlich zu machen. n der Spiritusindustrie ist dies bereits gelungen und hat zu einer Veresserung des Rendements geführt. Um so wichtiger erscheint es nun, den u Trinkzwecken bestimmten raffinirten Weingeist vor dem Gebrauche noch nergisch in verdünntem Zustande (30 bis 50 Procent) zu kohlen. In Russand geschieht dies allgemein, aber in Deutschland leider noch nicht, obwohl s das einzige bekannte Mittel zur absoluten Entfuselung darstellt.

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich bemerklich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Wenn Kohle mit Metalloxyden gemengt einer starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reducirt, während gleichzeitig Kohlendioxyd gebildet wird. Auch auf die Oxyde nichtmetallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reducirend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle u Schwefeldioxyd und bei höherer Temperatur zu Schwefel, die Phoshorsäure zu Phosphor reducirt.

Die organische Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reductionsmittel.

Je nach den verschiedenen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff seinen drei allotropen Formen besitzt, ist auch seine Verwendung ne wesentlich verschiedene. Der Diamant dient in erster Linie in

Verwendungen des Kohlenstoffs.

Bearbeitung der Diamanten.

geschliffenem Zustande als Schmuckstein. Man spaltet den Rohdiamant mittelst eines Stahlmeissels in den nach den krystallographischen Gesetzen vorhandenen Spaltbarkeitsrichtungen des Krystalles und schleift ihn dann mit Diamantpulver und Olivenöl auf einer Stahlscheibe als „Brillant" oder als „Rosette" (flache Pyramiden mit 24 dreiseitigen Facetten). Der Preis der Brillanten ist wesentlich von der Grösse abhängig, die kleinen Rosetten, welche beim Schneiden der Brillanten als minderwerthige Spaltstücke abfallen, werden, wenn sie 0,2 mg wiegen, etwa mit 40 Pfennigen bezahlt. Wegen seiner hervorragenden Härte findet aber der Diamant auch eine vielseitige technische Verwendung. Die Bohrkronen der Bohrmaschinen für Bergwerke und Tunnelbauten werden, falls sie hartes Gestein durchschneiden müssen, mit spitzen Spaltstücken von Diamanten besetzt, wobei man natürlich der Wohlfeilheit halber unreine Steine (Carbonado) bevorzugt. Auch zum Glasritzen (Schreibdiamanten) und Glasschneiden, sowie als Zapfenlager für Uhren und andere Präcisionsinstrumente dienen kleine Diamanten. Diamantstaub findet zum Schleifen von Edelsteinen Verwendung. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften (daher der vom griechischen γράφω, ich schreibe, abgeleitete Name); ferner macht man von der Unschmelzbarkeit des Graphits Gebrauch, indem man unter Zusatz von etwas feuerfestem Thon daraus Schmelztiegel und andere feuerfeste Geräthe herstellt, welche namentlich seit der Einführung des elektrischen Ofens, dem kein anderes Gefässmaterial widersteht, eine grosse Bedeutung erlangt haben. Endlich benutzt man die Leitfähigkeit des Graphits in der Galvanoplastik, sowie für elektrisches Licht und für den elektrischen Ofen. Für letztere Zwecke genügt aber vollständig eine harte, glänzende, aschenfreie, graphitartige Kohle, die gepulvert und dann mit Hülfe eines Bindemittels zu Kohlenstäben geformt wird. Als Heizmaterial, in Mischung mit Sauerstoff, findet Graphitstaub eine beschränkte Anwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Anwendungen des Graphits.

Technische Bedeutung der Kohle.

Die Kohle dient als das vornehmlichste Heizmaterial und Reductionsmaterial bei allen hüttenmännischen Processen, ferner als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Kohlenstoffverbindungen. Die in den Flötzen der Steinkohlen- und Braunkohlenformation aufgespeicherte fossile Kohle ist die wichtigste Quelle für chemische und elektrische Energie, welche wir besitzen, und bildet somit die Grundlage für die Entwickelung unserer gesammten Industrie. Das Vorhandensein von Kohlen ist daher eine der wesentlichsten Bedingungen für die Entwickelung der Technik; erst ganz neuerdings ist es in etwas grösserem Umfange gelungen, sich an einzelnen Stellen von dem Kohlenbedarf unabhängiger zu machen, indem man, namentlich mit Hülfe elektrischer Uebertragung, grössere Wasserkräfte als Energiequelle für die Industrie und für das Verkehrswesen erschlossen hat.

Die Wärme, welche beim vollständigen Verbrennen von 1 kg Kohle entsteht, reicht aus, um etwa 100 kg Eis zu schmelzen oder um

Liter eiskaltes Wasser zum Sieden zu erhitzen; die Verbrennungs-
rme von 1 g Kohlenstoff beträgt nämlich 8080 kleine Calorien,
h. sie reicht aus, um 8080 g Wasser von 0⁰ auf 1⁰ zu erwärmen.
i allen Brennmaterialien ist die Verbrennungswärme (S. 462) die
chtigste Constante; sie nähert sich im Allgemeinen um so mehr dem
nannten hohen Werthe, je höher der Kohlenstoffgehalt des betreffen-
n Brennmaterials ist. Für reinen Kohlenstoff ist die Verbrennungs-
rme immer dieselbe; nur beim krystallisirten Kohlenstoff (Graphit
er Diamant) um einige 30 Calorien geringer, als beim amorphen
hlenstoff. Von den äusseren Bedingungen wesentlich abhängig ist
gegen die Verbrennungstemperatur, welche im reinen Sauer-
ffgase sehr hohe Werthe erreicht, in freier Luft aber kaum 1700⁰
trägt.

Thermochemische Constanten des Kohlenstoffs.

Die specifische Wärme aller drei Formen des Kohlenstoffs ist eine
ır geringe, was auf ein hohes Moleculargewicht hindeutet. Für ein
ches sprechen auch die Ergebnisse der Oxydation des Graphits und
r amorphen Kohle, welche zu hochmolecularen Verbindungen des
hlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff führen. Einen bestimmten
hluss über die Moleculargrösse kann man aber aus der specifischen
ärme selbst bei dem Diamanten, welcher bei seiner eminenten
ystallisationsfähigkeit zweifellos als ein ganz einheitlicher Körper
gesehen werden muss, nicht ziehen, wie aus folgender Tabelle
rvorgeht.

Specifische Wärme des Kohlenstoffs.

Zunahme der specifischen Wärme des Diamanten mit steigender Temperatur.

Temperatur	Specif. Wärme	Temperatur	Specif. Wärme
— 50,5	0,064	+ 140,0	0,222
— 10,6	0,096	+ 206,1	0,273
+ 10,7	0,113	+ 247,0	0,303
+ 33,4	0,132	+ 606,7	0,441
+ 58,3	0,153	+ 806,5	0,449
+ 85,5	0,177	+ 985,0	0,459

Die specifische Wärme des Diamanten nimmt also mit der Tem-
ratur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner anderen Substanz;
e Werthe bei 0⁰, bei 100⁰ und bei 200⁰ verhalten sich nahezu wie
:2:3. Wahrscheinlich besitzt also der Diamant ein hohes Molecular-
wicht, aber die Atome sind im Molecül des Diamanten lange nicht
fest gebunden, wie z. B. die beiden Atome in den Molecülen der
auptgase Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Sie bewegen sich
elmehr in hoher Temperatur nahezu ebenso frei, wie dies die Atome
r Metalle bereits bei niederer Temperatur thun. Der Graphit, der
h im Aussehen und in der Leitfähigkeit etwas den Metallen nähert,
sitzt auch bereits bei niederer Temperatur eine erheblich höhere
ecifische Wärme als der Diamant (etwa 0,2).

Geschichtliches.

Schon im Alterthume scheint die ausserordentlich geringe specifische Wärme des Diamanten bemerkt worden zu sein; wenigstens berichtet Plinius (freilich in schiefer Auffassung der thatsächlichen Verhältnisse), dass sich der Diamant überhaupt nicht erhitzen lasse. 1694 wies die Florentiner Akademie *Della Crusca*, etwa gleichzeitig auch Avarami und Targioni in Toscana nach, dass der Diamant in dem Brennpunkte einer grossen Linse vollständig verschwindet, indem er unter der Wirkung der concentrirten Sonnenstrahlen verbrennt. Baumé, Brisson, Cadet, Lavoisier und Macquer stellten 1773 durch gemeinschaftliche Versuche fest, dass bei der Verbrennung des Diamanten Kohlendioxyd entsteht, und Tennant (1796) fand, dass der Diamant ebenso viel Kohlensäure liefert, wie das gleiche Gewicht Kohle. Von dem ebenfalls bereits im Alterthume bekannten Graphit, der schon im 16. Jahrhundert zu Bleistiften verarbeitet wurde, zeigte Scheele 1779, dass er „eine Art mineralischer Kohle“ sei, da er beim Erhitzen mit Salpetersäure schliesslich in Kohlensäure übergeht.

Die Fabrikation der Holzkohle in Meilern ist sehr alten Datums, aber erst mit der Entwickelung der Leuchtgasindustrie seit Anfang dieses Jahrhunderts gewinnt man Steinkohlenkoks und Holzkohle, auch Torfkohle in Retorten. Der Koks, der anfangs nur Nebenproduct der Leuchtgas- und Paraffinerzeugung war, wird in neuerer Zeit in immer steigendem Maasse in eigenen Koksöfen als Hauptproduct gewonnen.

Statistisches.

Diamant findet sich nur in verhältnismässig sehr geringen Mengen vor; zuerst kam er von Ostindien nach Europa, aber die reichsten indischen Gruben (Purteal) sind jetzt erschöpft. 1727 wurden die Diamantfelder von Minas Geraës in Brasilien eröffnet, welche im Ganzen über 2000 kg Diamanten ergeben haben. Die einzelnen Krystalle oder Krystallfragmente sind meist ausserordentlich klein; nur in seltenen Ausnahmefällen sind Diamanten gefunden worden, welche 20 bis 50 g, ja selbst bis gegen 100 g wogen. Durch das Zuschneiden wird das Gewicht solcher grossen Diamanten meist sehr erheblich reducirt. Künstliche Diamanten stellten zuerst Hannay und Hogarth im Jahre 1880 her, eine Fabrikation von künstlichen Diamanten findet auch seit den weiteren Arbeiten von Moissan über die Krystallisation des Kohlenstoffs noch nicht statt. Die Graphitindustrie hat seit 1827 durch die Erschliessung des Ceylongraphits, seit 1847 durch die Entdeckung der reichen ostsibirischen Graphitlager im Felsengebirge Batugol (westlich von Irkutsk) einen erheblichen Aufschwung genommen. Die Weltproduction an fossilen Kohlen beträgt gegen 500 Millionen Tonnen im Jahre.

Kohle als Sprengstoff.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt explosionsartig, wenn fein vertheilter Kohle der nöthige Sauerstoff in genügender Menge dargeboten wird (Kohlenstaubexplosionen). Im Kohlenbergwerke Penzberg (Bayern) sprengt man mit Holzkohlenpulver, welches mit Watte zu einer Patrone geform[illegible] vor dem Gebrauch mit aus flüssiger Luft (S. 243) gewonne[illegible] Sauerstoff getränkt und durch Knallquecksilber zur Ex[illegible]

Kohlendioxyd, CO_2.

Synonyma: *Spiritus letalis (Plinius), Gas sylvestre,*
iritus mineralis, Acidum carbonicum (lat.); fixe Luft, Luftsäure,
hlensäure, Kohlensäureanhydrid; Acide carbonique (franz.); Carbonic
acid (engl.).

Moleculargewicht $CO_2 = 43{,}68$. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) ,00 (aus dem Moleculargewichte würde sich 21,84 berechnen, wenn das hlendioxyd dem Gesetz von Boyle folgte). Dichte (Luft = 1) 1,524 (be- hnet 1,513). Schmelzpunkt — 57°, Siedepunkt — 78°, kritischer Punkt 31°. Procentische Zusammensetzung: 72,71 Procent Sauerstoff, 27,29 Pro- nt Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 971 g und enthalten 100,7 ccm Sauerstoffgas neben 0,0538 g Kohlenstoff.

Vorkommen.

Als Gas im freien Zustande findet sich das Kohlendioxyd in der mosphärischen Luft, und zwar dem Volumen nach etwa 0,04 Procent rselben betragend, in grösserer Menge in der Ausathmungsluft, zu wa 4 bis 5 Procent, ferner als Bestandtheil der gasförmigen Haut- ansspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geathmet ben, oder wo Verbrennungs- oder Gährungsprocesse stattfinden, in heatern, grossen Versammlungssälen, in Kohlengruben, Schächten, ährungskellern, sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, dass chtheilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Athmen rschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle ein- eten können. Grosse Quantitäten Kohlendioxyd, durch vulcanische hätigkeit im Erdinneren gebildet, entströmen an gewissen Stellen urch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und nderen Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem ewichte nach in 24 Stunden etwa 300 kg Kohlensäure), bei Eger, 'yrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) nd an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs; ja sie wird n allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in nger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, dass hineintretende 'ersonen nicht selten betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die tellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunst- öhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigen- hümliche Erscheinung, dass Menschen darin ohne sonderliche Be- chwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze arin sehr bald an Erstickung zu Grunde gehen. Der Grund dieser rscheinung liegt in dem bedeutenden Volumgewichte und dem geringen iffusionsvermögen des Kohlendioxydgases; in Folge dessen sammelt es ch vorzugsweise am Boden der Höhle an und bildet dort eine un- chtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht; einere Thiere gerathen daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser hicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulcanen rd Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestossen, so namentlich

Kohlensäureexhalationen.

Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

von den südamerikanischen. Wo das Kohlendioxyd im Inneren der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird es von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von Eisencarbonat aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartigen Säuerlingen gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Metallen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls ausserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Calcium verbunden, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgszüge bildend; auch im Thierreiche findet sich kohlensaures Calcium häufig; so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen zum grössten Theile aus Calciumcarbonat.

Säuerlinge und Stahlquellen.

Bildung.

Das Kohlendioxyd bildet sich bei der vollständigen Oxydation oder Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie aller kohlenstoffhaltigen Substanzen:

$$C + O_2 = CO_2 .$$

Sie entsteht daher als Nebenproduct bei allen Hüttenprocessen, bei denen Metalloxyde durch Kohle reducirt werden. Ferner sind alle Fäulnis- und Verwesungsvorgänge, sowie die meisten Gährungserscheinungen mit der Entwickelung von Kohlensäure verbunden; besonders grosse Mengen von Kohlendioxyd entstehen bei der Gährung zuckerhaltiger Lösungen, also bei der Bier-, Wein- und Spiritusfabrikation. Endlich bildet sich Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Carbonate aller Metalle, welche bereits durch einfaches Erhitzen bewirkt werden kann:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2 .$$

Nur die Carbonate der Alkalimetalle machen eine Ausnahme; ihre normalen Carbonate sind glühbeständig. Dagegen liefern die Alkalidicarbonate beim Erhitzen Kohlendioxyd neben Wasser:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 .$$

Kohlendioxyd entsteht daher in grossen Massen als Nebenproduct bei der Kalkbrennerei und bei der in der Ammoniaksodafabrikation üblichen Calcination des Natriumdicarbonats.

Darstellung.

Zur Darstellung des Kohlendioxyds im Kleinen bedient man sich häufig der Umsetzung des Marmors mit Salzsäure:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 ,$$

oder, wenn es sich um Darstellung eines absolut reinen Gases handelt, so zersetzt man Soda mit verdünnter Schwefelsäure:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 ;$$

statt der Soda verwendet man wohl auch Stücke eines geschmolzenen Gemenges von Kalium- und Natriumcarbonat, und erzielt so am leichtesten ein ganz luftfreies Kohlendioxyd. In der Technik scheidet man das den natürlichen Quellen entströmende oder das in den genannten Betrieben als Nebenproduct gewonnene Kohlendioxyd durch Verflüssigung von den beigemengten anderen Gasen und bringt es im flüssigen Zustande in den Handel.

Physikalische Eigenschaften.

Kohlendioxyd ist farblos und unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig, von prickelndem Geruch und säuerlichem Geschmack; es ist um die Hälfte schwerer als atmosphärische Luft. Bei einer Temperatur von 0⁰ und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10⁰ erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Drucke von 27, und bei einer Temperatur von — 30⁰ bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30⁰ die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären.

Verdichtung des Kohlensäuregases.

Eigenschaften des flüssigen Kohlendioxyds.

Das flüssige Kohlendioxyd ist eine farblose, sehr bewegliche, in Wasser nur wenig lösliche und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Sein Ausdehnungscoëfficient ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender, als der des Gases. Das specifische Gewicht des flüssigen Dioxyds beträgt bei — 10,8⁰ 0,9989, bei + 7,9⁰ 0,9067. Es verdunstet ausserordentlich rasch und erzeugt dabei eine so grosse Verdunstungskälte, dass die Temperatur schnell auf den Siedepunkt — 78⁰ und unter Umständen noch weiter sinkt. Es ist ein schlechter Elektricitätsleiter und röthet trockenes Lackmus nicht. Im Gegensatz zu der flüssigen Luft oder dem flüssigen Sauerstoff, welche nur in offenen Gefässen flüssig erhalten werden können, weil sie sich in geschlossenen Gefässen sehr schnell über ihren kritischen Punkt erwärmen und damit naturgemäss das Gefäss zerschmettern würden, lässt sich das flüssige Kohlendioxyd, dessen kritischer Punkt erst bei 31⁰ liegt, nur in geschlossenen Gefässen aufbewahren. Aus nachfolgender Tabelle ergeben sich die wichtigsten Daten für das Verhalten flüssigen und gasförmigen Kohlendioxyds bei verschiedenen Temperaturen bis zu der kritischen Temperatur 31,35⁰ hinauf. Diese Zahlen sind von äusserster Wichtigkeit in allen den Fällen, wo luftförmiges Kohlendioxyd mit flüssigem unter stationären Verhältnissen in Berührung steht, also namentlich für Kohlensäurekältemaschinen. Aus der dritten Columne ersieht man, wie das wesentlich von der Temperatur abhängige, vom Druck fast unabhängige Flüssigkeitsvolumen mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt und somit bei — 20⁰ dasjenige des Wassers (0,001 cbm) überschreitet; von dieser Temperatur an wird also das

flüssige Kohlendioxyd in Folge seiner starken Ausdehnung leichter als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur schwimmt es daher ölartig auf Wasser (s. oben). Ganz anders verhält sich das Volumen des luftförmigen Kohlendioxyds (vierte Spalte): dieses ist in so hohem Maasse von dem mit steigender Temperatur steigenden Drucke abhängig, dass es sich in einem Intervall von 60° auf den zehnten Theil verringert, und bei der kritischen Temperatur fast ebenso klein wird, wie das Volumen des flüssigen Kohlendioxyds. Hier ist also das Gas so stark comprimirt, die Flüssigkeit so stark ausgedehnt, dass beide Aggregatzustände in einander übergehen.

Temperatur, Celsiusgrade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Flüssigkeitsvolumen (1 kg nimmt ? Cubikmeter Raum ein)	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Cubikmeter Raum ein)	Verdampfungswärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
— 30	150 000	0,00097	0,0270	70,40	243
— 25	175 000	0,00098	0,0229	68,47	248
— 20	203 000	0,00100	0,0195	65,35	253
— 15	235 000	0,00102	0,0167	64,03	258
— 10	271 000	0,00104	0,0143	61,47	263
— 5	310 000	0,00107	0,0122	58,63	268
0	354 000	0,00110	0,0104	55,45	273
+ 5	403 000	0,00113	0,0089	51,86	278
+ 10	457 000	0,00117	0,0075	47,74	283
+ 15	516 000	0,00123	0,0063	42,89	288
+ 20	581 000	0,00131	0,0052	36,93	293
+ 25	654 000	0,00142	0,0042	28,98	298
+ 30	731 000	0,00167	0,0030	15,00	303
+ 31	747 000	0,00186	0,0026	8,40	304
+ 31,35	753 000	0,00216	0,0022	0	304,35

Lässt man flüssiges Kohlendioxyd frei ausfliessen, so geräth es in heftiges Sieden und gefriert dabei zu **festem Kohlendioxyd**, da der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck (— 78°) erheblich niedriger liegt, als der Schmelzpunkt.

Das **feste Kohlendioxyd** bildet eine weisse, schneeähnliche oder eisartige Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist und nur langsam an der Luft verdunstet. Bei — 57° schmilzt sie [1]) und übt bei dieser Temperatur einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um eine Atmosphäre. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, so kann man sie eine Weile in der Hand halten, weil durch das fort-

[1]) Dieser Werth stammt von Faraday (1845); Mitchell fand dagegen [illegible]°. Vielleicht existirt das Kohlendioxyd in verschiedenen Modificationen.

ährende Verdampfen sich um die starre Masse eine Gasschicht bildet, elche die unmittelbare Berührung mit der Haut verhindert. Drückt an sie aber fest zwischen den Fingern, so bilden sich Brandblasen.

Wirft man schneeartiges Kohlendioxyd auf Wasser, so schwimmt s zwar auch darauf, wie das flüssige Kohlendioxyd, aber man darf icht etwa daraus den Schluss ziehen, dass auch das feste Kohlenioxyd leichter als Wasser sei. Das specifische Gewicht des festen Kohlendioxyds ist vielmehr sehr hoch, nahezu 1,4. Stellt man festes Kohlendioxyd durch Abkühlen von flüssigem Kohlendioxyd oder durch Zusammenpressen des gewöhnlichen schneeförmigen Dioxyds her, so inken die so erhaltenen festen, eisartigen Stücke in der That sofort in Wasser unter, einen regelmässigen Strom von Gasblasen entwickelnd. Diese Gasentwickelung ist die Ursache davon, dass das schneeartige Kohlendioxyd sich auf der Oberfläche des Wassers schwebend erhält, hne unterzusinken, da es vom Wasser nicht benetzt wird. Wesentlich nders verhält sich festes Kohlendioxyd gegen solche Flüssigkeiten, velche es benetzen. Giesst man z. B. Aether auf Kohlendioxydschnee, o bildet sich unter starkem Zischen rasch ein ziemlich gleichförmiger Brei, welcher in einem die Wärme wenig leitenden Gefässe aus Glas der Holz bald wieder zur Ruhe kommt, indem er sich auf den Siedeunkt des Kohlendioxyds, ja sogar aus nicht ganz aufgeklärten Gründen uf noch etwas tiefere Temperatur abkühlt und nun in einem statioären Zustande beharrt. Taucht man dagegen irgend einen weniger alten Körper in die Mischung, so tritt sofort ein höchst energisches ufsieden ein, bis die zugeführte Wärmeenergie in Form kinetischer nergie verdampfender Kohlendioxydmolecüle wieder fortgeführt und ie dem Gemisch zukommende niedere Temperatur wieder erreicht orden ist. Eine Mischung von Kohlensäureschnee mit Aether ist aher eine der wirksamsten und bequemsten **Kältemischungen**; uecksilber sowie Chloroform krystallisiren darin sofort. Unterstützt an die Verdampfung durch Verminderung des Atmosphärendruckes, o erreicht man leicht Temperaturen, die unter — 100° liegen.

Kältemischung aus Kohlendioxyd mit Aether.

Kohlendioxyd ist weder brennbar noch unterhält es die Verrennung oder Athmung. Es vermag sich mit Sauerstoff nicht mehr u vereinigen und giebt andererseits seinen Sauerstoff nur bei der Einwirkung ausserordentlich energisch wirkender Agentien ab. Nur as Magnesium verbrennt, wenn es auf Rothgluth erhitzt wird, im Kohlendioxydstrome, indem sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia bildet:

Chemische Eigenschaften.

$$2\,Mg + CO_2 = 2\,MgO + C\,.$$

Auch Kalium, Natrium und Aluminium (vgl. unten bei Kohlenxyd) sind imstande, Kohlendioxyd unter Abscheidung schwarzen Kohlenstoffs zu reduciren, wenn auch ohne Flammenerscheinung. Viele ndere Metalle, denen ebenfalls stark reducirende Wirkungen zuommen, werden zwar auch bei Glühhitze durch Kohlendioxyd reducirt,

es bildet sich dabei aber nicht Kohlenstoff, sondern ein niederes Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd CO:

$$Zn + CO_2 = ZnO + CO\,.$$

Reduction durch die Pflanzen.

Auch die grünen Theile der Pflanzen vermögen unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Kohlendioxyd zu reduciren; dabei entstehen complicirte Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers dienen. Dadurch wird das Kohlendioxyd der Luft zu dem **wichtigsten Nahrungsmittel** für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen.

Kohlensäure.

Die sonstigen chemischen Eigenschaften des Kohlendioxyds hängen wesentlich damit zusammen, dass es durch Einwirkung von Wasser in eine zweibasische Säure, die **Kohlensäure**, H_2CO_3, übergeführt wird:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3\,.$$

Löslichkeit in Wasser.

Das Kohlendioxyd ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 760 mm Barometerstand absorbirt 1 Liter Wasser 1,7967 Liter Gas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für das Gas in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Liter Wasser von + 15° nur noch 1,002 Liter. Bei stärkerem Drucke dagegen verhalten sich die absorbirten **Gewichtsmengen** der Kohlensäure dem Drucke einfach proportional. Die **Volummengen** bleiben aber dieselben. 1 Liter Wasser nimmt also bei + 15° z. B. unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären immer 1,002 Liter Kohlensäure auf; da aber die **Dichtigkeit** des Gases in diesem Falle sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhält, so stehen die **Gewichte** der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3 und 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus grosser Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure **übersättigte** Wässer lassen, nach aufgehobenem höherem Drucke, den Ueberschuss ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten **Perlens** wieder entweichen.

Sodawasser.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser, künstlich bereitet auch wohl **Sodawasser** genannt, besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinroth. Die Röthung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämmtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser und den künstlichen kohlensäurehaltigen moussirenden Getränken: dem Schaumwein, dem Bier, der Brauselimonade. Das Perlen und Schäumen dieser Getränke beruht auf dem Entweichen eines Theiles der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

Die freie Kohlensäure der Formel HO–CO–OH ist nur bei 0° unter einem Drucke von mindestens 12.3 Atmosphären beständig

(Wroblewski) und zersetzt sich sowohl beim Aufheben des Druckes als auch beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur sehr rasch in Wasser und Kohlendioxyd. Dagegen kennen wir sehr genau die Salze der Kohlensäure, welche als Carbonate bezeichnet werden. Es giebt zwei Reihen von Carbonaten: diejenigen Salze, in welchen beide Wasserstoffatome der Kohlensäure durch Metall ersetzt sind, werden als normale Carbonate, diejenigen, in welchen nur ein Wasserstoffatom der Kohlensäure durch Metall ersetzt ist, als Dicarbonate bezeichnet. Die Carbonate sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der Carbonate der Alkalien und der Dicarbonate der alkalischen Erden. Die Dicarbonate der Alkalien sind schwer löslich, namentlich das Natriumdicarbonat. Soweit die Carbonate löslich sind, zeigen sie eine alkalische Reaction und wir bezeichnen daher die Kohlensäure als eine schwache Säure, welche die alkalischen Eigenschaften starker Basen nicht völlig abzusättigen vermag. Als schwache Säure wird die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht nur durch Mineralsäuren, sondern schon durch organische Säuren, z. B. durch Essigsäure, ausgetrieben. Dabei zerfällt die frei werdende Kohlensäure sofort in Wasser und gasförmiges Kohlendioxyd:

Carbonate.

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 .$$

Aus diesem Grunde bezeichnet man das Kohlendioxyd vulgär auch als „Kohlensäure".

Physiologische Wirkungen des Kohlendioxyds.

Das Kohlendioxyd ist ein relativ unschädliches Gas. Ein hoher Gehalt von Kohlendioxyd in der Athemluft (20 bis 30 Procent) kann freilich zum Tode führen, weil er die Abgabe des Kohlendioxyds aus dem blauen venösen Blute, ohne welche eine Sauerstoffaufnahme in der Lunge nicht möglich ist, allzu sehr erschwert. In reinem Kohlendioxydgas muss natürlich jedes lebende Wesen ebenso aus Sauerstoffmangel ersticken, wie in reinem Stickgase, Wasserstoffgase u. s. w. Indessen kommt dem Kohlendioxyd auch eine ganz specifische physiologische Wirkung zu, welche in gewisser Hinsicht an diejenige des Stickoxyduls (S. 195) erinnert. Das Kohlendioxyd röthet und anästhesirt die Haut unter Prickeln und Brennen und verleiht dem Blute bei dauernder Einwirkung eine dunkelbraune Färbung. Beim Einathmen entstehen Schwindel, Schläfrigkeit und schliesslich eine rauschartige Bewusstlosigkeit; ein Gehalt der Luft von 3 bis 5 Procent Kohlendioxyd kann bei längerem Einathmen derartige Vergiftungserscheinungen herbeiführen, aber in gewissem Grade findet eine Gewöhnung an das Gas statt. Im Allgemeinen verschwinden die Vergiftungserscheinungen rasch, wenn frische kohlensäurefreie Luft zugeführt wird. Das Kohlendioxyd besitzt ausserdem antiseptische Eigenschaften, was für die Verwendung des Gases nicht ohne Bedeutung ist.

Anwendung.

Die anregende und dann wieder anästhesirende Wirkung des Kohlendioxyds auf die Schleimhäute giebt mitunter Veranlassung, das Gas therapeutisch zu verwenden und ist auch die Ursache der Beliebt-

heit der zahlreichen kohlensäurehaltigen **Genussmittel** (Sauerbrunnen, moussirende Limonaden, Bier und Champagner). Ferner findet das Kohlendioxyd eine ausgedehnte Anwendung zur **Kälteerzeugung**.

Theorie der Kühlmaschinen.

Theorie der Kühlmaschinen.

Auf Seite 221 haben wir bereits eine Kältemaschine, die **Carré**'sche Ammoniakeismaschine, kennen gelernt. Dies ist aber eine sehr unvollkommene Maschine insofern, als sie einen zu grossen Aufwand an Wärmeenergie und an Kühlwasser erfordert, um ein bestimmtes Quantum Eis zu erzeugen. Die **Carré**'sche Maschine ist aus diesem Grunde nur da mit Vortheil anzuwenden, wo Brennmaterial und kaltes Wasser in grossen Massen zur Verfügung stehen und einen erheblichen Werth nicht besitzen. In allen anderen Fällen ist die **Absorptionsmaschine** durch den neueren Typus der **Compressionsmaschinen** ersetzt, über welche wir im Folgenden näher zu sprechen haben.

Compressionsmaschinen.

Figur 180 zeigt das allgemeine Schema einer Kühlmaschine, bei welcher durch Vermittelung eines verflüssigten Gases unter Zuhülfenahme mechanischer Energie das Problem gelöst wird, einem Reservoir V continuirlich Wärme zu entziehen und sie dem Reservoir K zuzuführen. Jedes dieser

Fig. 180.

Schema einer Kühlmaschine.

beiden Reservoire V und K ist, wie aus dem Schema ersichtlich, von einer Flüssigkeit durchströmt, welche bei A bezw. E eintritt, bei B bezw. F die Reservoire verlässt. B muss höher liegen als A, da in K Wärme zugeführt wird, und F muss tiefer liegen als E, da in V Wärme entzogen wird. Die K durchströmende Flüssigkeit, welche Wärme aufnimmt, ist im Allgemeinen kaltes Wasser; das Problem der Kältemaschine ist erst dann gelöst, wenn

V durchströmende Flüssigkeit bei *F* erheblich kälter ausströmt, als das *A* zufliessende Kühlwasser. Unter solchen Umständen kommt nicht nur rste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Anwendung, sondern der zweite Hauptsatz, in welchem die Schwierigkeiten einen Ausdruck n, die sich der planmässigen Wärmeübertragung aus einem Wärmevoir in ein anderes gegenüberstellen. Entnimmt man Wärme einem rvoir höherer Temperatur, um sie einem solchen niederer Temperatur führen, so kann man bekanntlich gleichzeitig einen Theil der Wärme in gungsenergie überführen (Princip der Dampfmaschine); will man da- n, wie im vorliegenden Falle, die Wärme einem Reservoir niederer peratur entnehmen und einem Reservoir höherer Temperatur zuführen, t dies nicht anders möglich, als indem man gleichzeitig Bewegungsgie zuführt, welche auch ihrerseits dabei in Wärme übergeht. Dies ieht auf unserer Figur 180 durch die Pumpe *P*, welche ein condensir- Gas durch *G* ansaugt und durch *C* in das *K* durchsetzende Schlangen- hineinpresst. Vorausgesetzt, dass die Temperatur des bei *A* einströmen- Kühlwassers niedriger ist, als die kritische Temperatur des eingepressten s, so verdichtet sich das Gas in diesem Schlangenrohre zur Flüssigkeit, n die gut leitende Metallwand des Schlangenrohres eine grosse Wärme- ge an das Kühlwasser abgebend. Ein sehr wichtiger Theil des Apparates ann das Reducirventil *R*, welches so regulirt werden muss, dass nur sigkeit durch *R* in den zweiten, *V* durchsetzenden Theil des Spiral- s eintritt, hier unter niederem Drucke verdampft und der in *V* das lrohr umspülenden Flüssigkeit (Chlorcalciumlösung, Spiritus oder eine re schwer gefrierende Flüssigkeit) Wärme entzieht.

Welches condensirbare Gas bei diesen Kältemaschinen als Wärme- räger benutzt wird, ist für das Princip gleichgültig. Praktisch kommen r Kohlendioxyd noch Ammoniak (S. 213) und Schwefeldioxyd (S. 259) tracht. Vergleichen wir die für diese drei Substanzen gegebenen Tabellen Seite 213, 259 und 424, so fällt zunächst die hohe Verdunstungskälte Ammoniaks auf; die Siedecalorien bei — 10° betragen in runden Zahlen Kilogramm:

Für Ammoniak 320,
„ Schwefeldioxyd 90,
„ Kohlendioxyd . . . . 60.

Dies bedeutet in der That eine grosse Ueberlegenheit des Ammoniaks nüber dem Schwefeldioxyd, aber nicht gegenüber dem Kohlendioxyd, velchem das abzusaugende Gasvolumen in Folge seiner grossen Dichte usserordentlich viel günstigeres ist. Dieses Gasvolumen beträgt nämlich nden Zahlen pro Kilogramm:

Für Ammoniak . . . . . . 0,40 cbm,
„ Schwefeldioxyd . . . . 0,30 „ ,
„ Kohlendioxyd . . . . 0,01 „ .

In Folge dessen braucht man für Kohlensäurekältemaschinen viel kleinere pen, als für Ammoniakeismaschinen gleichen Nutzeffects.

Vacuumeismaschinen.

Eine Compressionsmaschine wird, wie sich aus Vorstehendem ergiebt, llgemeinen um so günstiger wirken, je höher die Tension des ver- eten Flüssigkeitsdampfes ist. Wollte man statt des flüssigen Kohlen- ds Wasser anwenden, so würde man ganz ausserordentlich grosse Pumpen uchen, um die dünnen Wasserdämpfe abzusaugen, denn die Tension Vassers beträgt bei 0° nur 4,6 mm (S. 142). Die Vacuumeismaschinen,

welche in einem durch hinter einander geschaltete Windhausen'sche Pumpen sehr vollkommen (bis auf Bruchtheile eines Millimeters Quecksilberdruck) evacuirten Raume durch die Verdunstung einlaufenden luftfreien Wassers Eis erzeugen (etwa $^1/_6$ des Wassers verdunstet, $^5/_6$ werden zu Eis), beruhen daher auf dem Principe der Absorption; das hohe Vacuum bleibt erhalten, weil die Wasserdämpfe in einer gekühlten und mit Rührwerk versehenen Trommel durch concentrirte Schwefelsäure absorbirt werden. Die verdünnte Säure fliesst ab, wird in einem besonderen erhitzten Röhrensysteme concentrirt und der Trommel continuirlich wieder zugeführt.

Erkennung und Bestimmung des Kohlendioxyds.

Das Kohlendioxyd wird leicht daran erkannt, dass es in klarem Kalkwasser oder Barytwasser eine Trübung von Calciumcarbonat bezw. Baryumcarbonat hervorruft:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O .$$

Durch concentrirte Kalilauge werden noch viel grössere Mengen von Kohlendioxyd aufgenommen; da das Kaliumcarbonat leicht löslich ist, entsteht hierbei kein Niederschlag, man merkt aber die Aufnahme des Kohlendioxyds durch die Erhitzung und die Gewichtszunahme der Kalilauge. Kaliapparate verschiedener Form dienen daher zur Bestimmung des Kohlendioxyds. Ausser demjenigen von Liebig (*k* und *l* in Figur 182) ist der Apparat von Geissler, welcher direct auf die Wage gestellt werden kann, häufig im Gebrauch. In Carbonaten kann man die Kohlensäure auch direct aus der bei der Einwirkung von Schwefelsäure eintretenden Gewichtsabnahme bestimmen, z. B. in dem Apparate von Fresenius und Will (Figur 181).

Fig. 181.



Bestimmung von Kohlendioxyd nach Fresenius und Will.

Apparat von Fresenius und Will.

In dem Kolben *A* wägt man die Substanz und giebt Wasser darauf, *B* beschickt man mit concentrirter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf und wägt den ganzen Apparat. Durch Saugen bei *d*, während *b* geschlossen ist, verdünnt man die Luft in *A*, so dass nach dem Wiederöffnen von *d* Schwefelsäure aus *B* durch *c* nach *A* hinübertritt und das Carbonat unter Aufbrausen zersetzt. Das entwickelte Kohlendioxyd entweicht durch *d* in trockenem Zustande, da die mitgerissenen Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure in *B* zurückgehalten werden und, nachdem man Luft durchgesaugt hat, giebt die Gewichtsabnahme des Apparates direct die Menge des Kohlendioxyds an.

Geschichtliches.

Schon im Alterthume waren Grotten bekannt, an deren Boden Kohlendioxyd floss, und als Wirkung des Gases wurde beobachtet, dass kleine Thiere in solchen Grotten umkommen (Hundsgrotten), während Menschen bei auf-

Gange von dem schweren
cht belästigt werden. Auch
kannt, dass in Gährfässern,
n, Gruben eingesenkte Lich-
fig erlöschen und dass diese
rbrennung nicht unterhal-
uftart (Kohlendioxyd) auch
mung nicht zu unterhalten
. Ferner beobachtete man
nigen Mineralwässern be-
nde Wirkungen, welche von
s mit denen des Weines
en werden, aber zweifellos
entlichen auf Rechnung des
lioxyds zu setzen sind.
war schon ums Jahr 400
bekannt, dass die milden
(Alkalicarbonate) beim
essen mit Essig unter Auf-
eine Luftart entwickeln
e Salomonis 25, Vers 20).
(1755) nannte das Kohlen-
wegen dieses Vorkommens
en Salzen und Mineralien
ıft". Die Verflüssigung des
lioxyds gelang zuerst Fara-
ann im grösseren Maass-
hilorier. Die Industrie des
Kohlendioxyds, die gegen-
zur Nutzbarmachung fast
rossen natürlichen kohlen-
eichen Gasquellen geführt
aber ganz jungen Datums
ngt eng zusammen mit der
Entwickelung der Industrie
ender Getränke.

ohlenoxyd, CO.

ecülargewicht CO = 27,80.
Luft = 1) 0,9674 (berechnet
Procentische Zusammen-
57,13 Procent Sauerstoff
7 Procent Kohlenstoff. Zu-
setzung nach dem Volumen:
wiegen 0,1246 g und ent-
9,82 ccm Sauerstoffgas neben
Kohlenstoff.

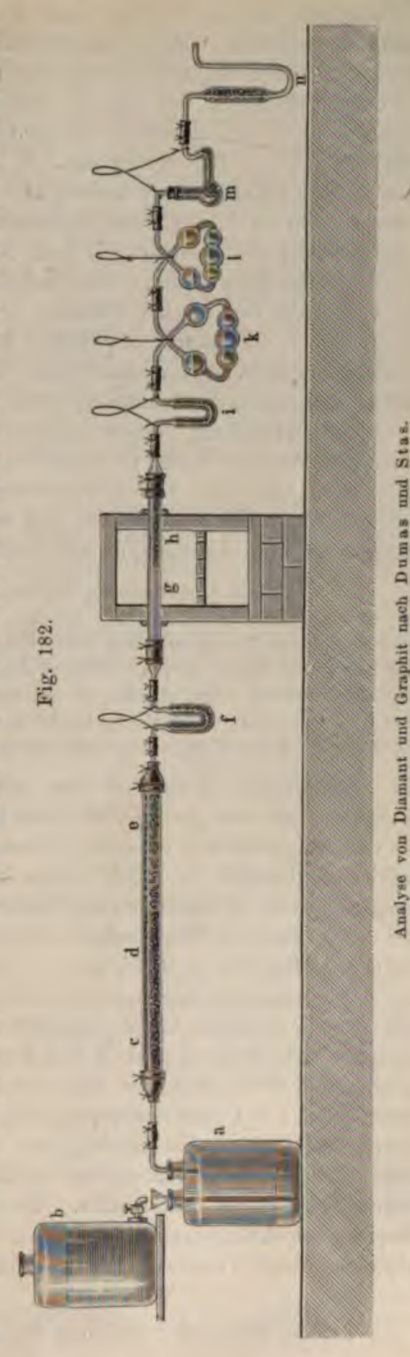


Fig. 182.

Analyse von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas.

Vorkommen.

rkommen. Kohlenoxyd
ich überall da, wo Kohle
indertem Luftzutritt und

Ueberschuss der Kohle bei hoher Temperatur verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reducirt wird, und dieses erst an der Oberfläche, da, wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blassblaue Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxyds her. Ausserdem bildet sich das Kohlenoxyd bei der Einwirkung vieler Metalle auf Kohlendioxyd (vgl. S. 426). Eine Anzahl organischer Säuren, z. B. Citronensäure, Mandelsäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, entwickeln beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in reichlichem Strome Kohlenoxydgas, welches meist mit etwas Kohlendioxyd verunreinigt ist.

Darstellung.

Zur Darstellung reinen Kohlenoxyds leitet man Kohlendioxydgas über Zinkstaub, welcher in einem Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wird, oder man zersetzt Citronensäure durch Schwefelsäuremonohydrat; in beiden Fällen muss das entweichende Gas zur Entfernung beigemengten Kohlendioxyds mit Kalilauge gewaschen werden.

500 g bei 150° geschmolzene Citronensäure wird in erbsengrossen Stücken in einem Fünfliterkolben mit 550 ccm Schwefelsäuremonohydrat (100 procentige Schwefelsäure) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Aufschäumen der Mischung durch öfteres Umschwenken gemässigt wird. Wenn man nicht zu lange und zu stark erhitzt, so enthält das entweichende Gas nur Spuren von Kohlendioxyd, welche sehr leicht durch Kalilauge absorbirt werden. Im Rückstande bleibt Acetondicarbonsäure [1]).

Physikalische Eigenschaften.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas von geringerem Gewichte als die atmosphärische Luft. Es verflüssigt sich erst bei sehr niederer Temperatur und zeigt bei seinem kritischen Punkte — 139,5° einen kritischen Druck von 35,5 Atmosphären. Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei — 190°, bei noch niederer Temperatur erstarrt das flüssige Kohlenoxyd und schmilzt dann bei — 211°.

Physiologisches Verhalten.

Das Kohlenoxyd besitzt sehr stark giftige Eigenschaften und ist um so gefährlicher, als die Gegenwart dieses Gases in Folge seiner vollständigen Geruchlosigkeit und Farblosigkeit meist erst dann wahrgenommen wird, wenn es seine schädlichen Wirkungen bereits entfaltet hat. Die Ursache der physiologischen Wirkung des Kohlenoxyds beruht auf seinem Verhalten gegen das Blut. Todtes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hellkirschroth gefärbt, wie Piorry im Jahre 1826 zuerst beobachtete. Diese Farbenänderung zeigt an, dass das Sauerstoffhämoglobin in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt ist, eine sehr stabile Verbindung, in welcher das Hämoglobin für die Athmung

[1]) Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart 1894), Bd. II, S. 252.

nbrauchbar wird. So erfolgt der Tod, wenn die respiratorische Fähigeit des Blutes für Sauerstoff etwa auf 1/3 des Normalwerthes gesunken st. Die absolut tödtliche Menge des Gases beträgt ungefähr 10 ccm ro Kilogramm Körpergewicht; bei Aufnahme geringerer Mengen können ber schon mehr oder weniger schwere Vergiftungserscheinungen (Kopfchmerzen, Bewusstlosigkeit, Lähmung, Convulsionen) eintreten. Die uft wird giftig, wenn sie etwa 0,05 Procent Kohlenoxyd enthält. Vom ohlenoxyd rührt hauptsächlich die tödtliche Wirkung des Dampfes rennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh nd die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in elchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder welchem eiserne Oefen mit durchlässigen Wänden bei ungenügenm Luftzutritt auf zu hohe Temperatur erhitzt wurden. Aus diesen ünden sind Instrumente, welche, wie z. B. die Kohlenplätteisen, die rbrennungsproducte glühender Kohlen direct in den Arbeitsraum tlassen, zu verwerfen.

Chemische Eigenschaften.

Aus der energischen Einwirkung des Kohlenoxyds auf den Blutrbstoff könnte man den Schluss ziehen, dass man es hier mit einem sserordentlich reactionsfähigen Gase zu thun habe. Betrachtet man gegen das Kohlenoxyd vom rein chemischen Standpunkte, so ist man er geneigt, es ein indifferentes Gas zu nennen. Weder starke Säuren ch starke Alkalien wirken auf das Kohlenoxyd irgendwie ein; nur nige Salze, wie das Kupferchlorür (in salzsaurer oder ammoniaischer Lösung), Platinchlorür, Palladiumchlorür nehmen reichliche engen von Kohlenoxyd auf; beim Erhitzen giebt die Kupferchlorürsung wieder alles Kohlenoxyd ab. Fein vertheiltes Nickel verbindet ch bei 100° mit Kohlenoxyd zu flüssigem Kohlenoxydnickel, C_4O_4:

$$Ni + 4CO = NiC_4O_4,$$

d heisse Chromsäurelösung oxydirt zu Kohlendioxyd:

$$CO + O = CO_2.$$

Ueberhaupt ist das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur viel reactionshiger; es verbrennt an der Luft mit blassblauer, charakteristischer rbe zu Kohlensäure und wirkt bei Luftabschluss stark reducirend. hmelzende Alkalien addiren Kohlenoxyd unter Bildung ameisenurer Salze:

$$NaOH + CO = \underset{\text{Natriumformiat}}{HCOONa},$$

alium wirkt schon bei 80° ein; es addirt sich, ebenso wie das ickel, direct an das Kohlenoxyd, aber das Kohlenoxydkalium hat, wie s der Bildungsgleichung

$$6K + 6CO = \underset{\text{Kohlenoxydkalium}}{K_6C_6O_6}$$

ervorgeht, eine ganz andere Zusammensetzung und wesentlich andere igenschaften, als das bei 43° siedende flüssige Kohlenoxydnickel. In

anderer Weise wirken Magnesium (vgl. S. 425) und Aluminium auf die Oxyde des Kohlenstoffs ein; bei Weissglühhitze setzt sich Aluminium beispielsweise mit Kohlenoxyd zu Thonerde und Kohlenstoff um, der sich in Form amorpher Kohle abscheidet:

$$2\,Al + 3\,CO = Al_2O_3 + 3\,C\,.$$

Auch auf Wasserdampf wirkt das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur ein, es bildet sich Kohlendioxyd und Wasserstoff:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2\,.$$

Diese Umsetzung, welche von besonderer Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Heizgase ist (vgl. unten), beginnt nach Engler bereits bei 300°, verläuft aber erst in hoher Temperatur mit nennenswerther Geschwindigkeit.

Thermochemisches Verhalten des Kohlenoxyds.

Die Frage, welche Wärmemengen entwickelt werden, wenn sich Kohlenstoff mit Sauerstoff vereinigt, hat eine ausserordentliche theoretische und praktische Wichtigkeit erlangt, seit Favre und Silbermann erkannten, dass bei der Bildung des Kohlenoxyds und derjenigen des Kohlendioxyds in dieser Hinsicht ein sehr grosser Unterschied besteht. Wenn 1 g Kohlenstoff in 2,33 g Kohlenoxyd übergeht, so wird nur der geringe Betrag von rund 2000 kleinen Calorien entwickelt, dagegen über 8000 Calorien, wenn man 1 g Kohlenstoff in 3,67 g Kohlendioxyd verwandelt. Es ist dies ein zunächst sehr überraschendes Ergebnis thermochemischer Messungen, denn ohne nähere Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse ist man versucht, anzunehmen, dass die Bindung des ersten Sauerstoffatoms durch den Kohlenstoff mindestens mit der gleichen Energie erfolgt, wie die Bindung des zweiten Sauerstoffatoms. Die Erklärung ist darin zu suchen, dass eine sehr grosse Wärmemenge für die zugleich mit der Bildung des Kohlenoxyds erfolgende Vergasung des Kohlenstoffs und Spaltung des Kohlenstoffmoleculs in Kohlenstoffatome erforderlich ist.

Verwendung des Kohlenoxyds.

In Folge der eben besprochenen thermochemischen Verhältnisse repräsentirt das Kohlenoxyd noch $^3/_4$ von der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs. Da das Kohlenoxyd in Folge seiner Gasgestalt äusserst bequem transportabel und in jedem Verhältnisse mit Luft mischbar ist, so spielt es für die Heizung eine wichtige Rolle. Für häusliche Zwecke steht freilich der allgemeinen Anwendung des Kohlenoxyds als Heizmaterial in seiner Giftigkeit ein erhebliches Bedenken entgegen, und diejenigen Sorten von Leuchtgas, welche grosse Mengen von Kohlenoxyd (10 bis 20 Procent) enthalten, werden aus diesem Grunde mit Recht beanstandet. Aber für industrielle Zwecke benutzt man mit Vorliebe zur Gasheizung kohlenoxydhaltige Gase (vgl. S. 460).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff ist das Methan, CH_4. Verbindungen von einem Atom Kohlenstoff mit

er anderen Anzahl von Wasserstoffatomen sind nicht bekannt, nentlich besitzt der Kohlenstoff nicht, wie man wohl aus der Existnz des Kohlenoxyds, CO, schliessen könnte, die Fähigkeit, eine Verdung CH_2 zu bilden, in welcher der Kohlenstoff gegen Wasserstoff eiwerthig aufträte. Trotzdem wir somit nicht berechtigt sind, einer wechselnden Valenz des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff zu echen, giebt es doch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Kohlensserstoffen, deren Wasserstoffgehalt ein durchaus wechselnder ist. ser scheinbare Widerspruch findet sofort seine Erklärung, wenn wir die leculargrösse dieser Kohlenwasserstoffe betrachten. Das Methan ist einzige Kohlenwasserstoff, welcher nur ein Atom Kohlenstoff im lecül enthält; alle anderen Kohlenwasserstoffe besitzen ein viel wereres Molecül mit mindestens zwei, häufig aber sehr vielen hlenstoffatomen. Wie aus dieser Thatsache bereits erhellt, ist dem hlenstoff die von uns bereits bei mehreren anderen Metalloiden bachtete Fähigkeit zur kettenförmigen (S. 257) oder ringförmigen 170) Aneinanderreihung gleicher Atome zu complexen Molecülen ganz besonders hohem Maasse eigen. Diese Fähigkeit macht das hlenstoffatom zu dem hauptsächlichsten Baustein für den Aufbau jenigen Körper, welche die Träger der pflanzlichen und thierischen bensfunctionen sind. Alle diese Kohlenstoffverbindungen, welche sser Kohlenstoff und Wasserstoff meist noch Sauerstoff, häufig Stickff, seltener Schwefel, Phosphor oder Halogene enthalten, bilden das sse Gebiet der organischen Chemie. Hier beschränken wir uns f die Besprechung der einfachsten Kohlenwasserstoffe: des Methans, H_4, des Aethylens, C_2H_4, und des Acetylens, C_2H_2.

Gebiet der organischen Chemie.

Diese drei Kohlenwasserstoffe sind typisch (vgl. S. 79) für grosse Reihen ganischer Verbindungen; die Methanreihe entsteht dadurch, dass die asserstoffatome des Methans durch den einwerthigen Rest Methyl $-CH_3$ etzt werden:

CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$
Methan,	Aethan,	Propan,	Butan.

Diesen Kohlenwasserstoffen kommt die allgemeine Formel C_nH_{2n+2}; sie existiren, sobald n den Werth $n = 3$ überschreitet, in mehreren meren Formen (vgl. S. 198), deren Zahl mit steigendem n ausserordentlich rk zunimmt. Cayley, Losanitsch und Herrmann haben sich mit m mathematischen Probleme beschäftigt, die Anzahl dieser Isomeren in er Formel als Function (S. 10) von n auszudrücken, was aber noch nicht llkommen gelungen ist. Man ist für die Ermittelung der Isomerenanzahl mer noch auf mehr oder weniger empirische Verfahren angewiesen; diese geben z. B., dass die Anzahl der structurisomeren Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ 5 beträgt und diejenige der Isomeren $C_{13}H_{28}$ bereits 802. Solche Zahlen ben bereits ein Bild von der Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, welche ch ausserordentlich vergrössert wird durch den Eintritt anderer Atome uerstoff, Stickstoff) in das Molecül der Kohlenwasserstoffe. Tritt an Stelle es Wasserstoffatoms in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl, $-OH$, so ent-

Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.

steht ein **Alkohol**; tritt an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom, so bilden sich **Aldehyde** oder **Ketone**, welche die Gruppe –CO– enthalten; tritt an ein und dasselbe Kohlenstoffatom sowohl Sauerstoff als auch Hydroxyl, so entsteht eine **Carbonsäure**. Die einwerthige Gruppe $-CH_3$ bezeichnet man als **Methyl**, den zweiwerthigen Rest $-CH_2-$ als **Methen** (Methylen), den dreiwerthigen Rest $\equiv CH$ als **Methin**; den einwerthigen Rest $-COOH$ als **Carboxyl** und den zweiwerthigen Rest –CO– als **Carbonyl**. Treten Alkohole mit Säuren unter Wasseraustritt zusammen, so bilden sich neutrale Körper, welche in gewisser Hinsicht mit den aus Säuren und Basen unter Wasseraustritt entstehenden neutralen Salzen verglichen werden können und welche man als **Ester** bezeichnet (vgl. z. B. über Schwefligsäureester, S. 257). Die durch Wasseraustritt aus zwei Molecülen Alkohol gebildeten, meist relativ niedrig siedenden Substanzen nennt man **Aether**.

Ester.

Aether.

Methan, CH_4.

Synonyma: Grubengas, Sumpfgas; Methylwasserstoff, Formen.

Moleculargewicht $CH_4 = 15,92$. Dichte (Luft = 1) 0,5590 (berechnet 0,5514). Procentische Zusammensetzung: 74,87 Procent Kohlenstoff, 25,13 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,0726 g und enthalten 202,7 ccm Wasserstoff neben 0,0543 g Kohlenstoff.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Grubengas findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (**schlagende Wetter, feurige Schwaden**). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge erfüllte Räume mit einem Lichte, so findet Explosion statt, eine Thatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende **Davy'sche Sicherheitslampe** wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Grubengas (daher der Name **Sumpfgas**) aus dem Schlamme stehender Gewässer, in denen organische Substanzen verwesen. Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus diesem Gase. Auch in allen Erdölgebieten strömt es aus der Erde, so in Pennsylvanien, bei Pechelbronn im Elsass und bei Baku am Kaspischen Meere (**heilige Feuer von Surachani**). Es bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulnis, sowie bei der **trockenen Destillation** organischer, pflanzlicher Stoffe (Erhitzen bei Abschluss der Luft). Methan ist deshalb auch ein Bestandtheil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Schlagende Wetter, feurige Schwaden der Kohlengruben.

Bildung und Darstellung.

Methan bildet sich neben Kohlendioxyd bei der künstlichen Gährung der Cellulose und bei vielen anderen unter der Mitwirkung von anaëroben Mikroorganismen erfolgenden Gährungserscheinungen. In reinem Zustande erhält man es durch Ueberleiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer

der durch Glühen von wasserfreiem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk[1]):

$$CH_3COONa + Ca(OH)_2 = CH_4 + CaCO_3 + NaOH .$$

Zur Darstellung zersetzt man am bequemsten Aluminiumcarbid im Kipp'schen Apparate mit Wasser:

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3 ,$$

oder reducirt Jodmethyl bei Gegenwart von Weingeist mit Zinkstaub.

Reinigung. Die häufigsten Verunreinigungen des Methans sind Wasserstoff und Aethylen. Letzteres kann durch rauchende Schwefelsäure absorbirt werden; den Wasserstoff entfernt man, indem man das Methan zum Schluss durch ein mit Palladiumasbest gefülltes, auf 100° erhitztes Rohr leitet.

Eigenschaften. Das Methan bildet ein farbloses und geruchloses Gas, welches nur bei sehr niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann, deren Siedepunkt bereits bei — 164° liegt. Bei noch niederer Temperatur erstarrt das Methan zu einer bei — 186° schmelzenden Krystallmasse.

Methan ist entzündlich und verbrennt mit nur wenig leuchtender Flamme. Die Producte der Verbrennung sind Wasser und Kohlendioxyd. Mit 2 Volumen Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Volumen atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Volumen Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache, oder mehr als das vierzehnfache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Grubengas erfordert übrigens zur Entzündung eine hohe Temperatur.

Das Grubengas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser nicht viel reichlicher als reines Wasserstoffgas: bei + 4° nimmt 1 Liter Wasser 0,049 ccm auf.

Ein Gemenge von 100 ccm Grubengas und 200 ccm Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verbrennt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Verwendung. Methan könnte wegen seines niedrigen specifischen Gewichtes zur Füllung von Luftballons an Stelle von Wasserstoff Verwendung finden (S. 126); indessen verdankt doch das hier und da zu diesem Zwecke benutzte magere Leuchtgas seinen Auftrieb mehr dem Wasserstoffgehalte als seinem Methangehalte, der nur etwa 30 Procent zu betragen pflegt.

Paraffine. Die höheren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind fest, besitzen die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} und sind um so kohlenstoffreicher, je

[1]) Vgl. wegen der Einzelheiten dieser Darstellungsmethode die Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart 1894), Bd. II, S. 25.

höher ihr Moleculargewicht ist; mit steigendem n weichen sie immer mehr von der Zusammensetzung des Methans (74,87 Procent C, 35,13 Procent H) ab und nähern sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Aethylens (85,63 Procent C, 14,37 Procent H). Sie bilden einen wichtigen Bestandtheil des amerikanischen Erdöls, während sie in den Erdölsorten der Alten Welt ganz fehlen oder doch nur in untergeordneter Menge vorkommen [1]). Sie finden Verwendung bei der Kerzen- und Zündholzfabrikation.

Aethylen, C_2H_4.

Synonyma: Oelbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas, Aetherin, Vinegas.

Moleculargewicht $C_2H_4 = 27,84$. Dichte (Luft = 1) 0,976 (berechnet 0,964). Procentische Zusammensetzung: 85,63 Procent Kohlenstoff, 14,37 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1267 g und enthalten 202,4 ccm Wasserstoffgas neben 0,1084 g Kohlenstoff.

Vorkommen und Bildung.

Das Aethylen ist ein Bestandtheil des Gasgemenges in den Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem Methan ein Bestandtheil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Producte.

Darstellung.

Man erhält Aethylengas durch Erhitzen eines Gemenges von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

1650 ccm Weingeist von 96 Procent werden mit 1450 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt, so viel reiner Seesand zugegeben, dass ein dicker Brei entsteht und in einem Fünfliterkolben auf dem Gasofen erhitzt. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Aethylengas ist mit viel Schwefeldioxyd verunreinigt und wird durch Waschen mit Wasser und mit concentrirter Natronlauge gereinigt, dann mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Sehr reines Aethylen erhält man auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Aethylenbromid (vgl. S. 439) mit granulirtem Zink.

Eigenschaften.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch, nur wenig leichter als atmosphärische Luft. In Folge seines viel höheren Moleculargewichtes unterscheidet es sich von dem Methan nicht nur durch seine grössere Gasdichte, sondern auch durch seine leichte Verdichtbarkeit. Aethylen lässt sich bereits bei 0° unter einem Drucke von kaum 45 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke bei — 103°, unter 10 mm Druck bei — 150° liegt. Das specifische Gewicht des flüssigen Aethylens ist sehr stark von der Temperatur abhängig und beträgt bei 0° kaum 0,4.

---

[1]) In Indien kommt jedoch auch sehr paraffin-

Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sich das Aethylen nd brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender 'lamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, giebt bei einem gewissen Volumverhältnisse ebenfalls ein explosives emenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Volum Aethylengas ıd 3 Volumen Sauerstoff, oder 15 Volumen atmosphärischer Luft. ie Explosion ist mit Sauerstoff ausserordentlich heftig, und man ıt sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl ı hüten.

Aethylen giebt mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft explosives Gasgemenge.

In Wasser ist das Aethylengas ziemlich löslich. Bei 0° absorbiren)0 ccm Wasser 25,6 ccm Gas, bei + 20° aber nur noch 14 ccm, das ıs kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen erden.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird es unter Volumırmehrung in sehr dichte, schwarze Kohle und Wasserstoffgas zergt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elekische Funken durch dasselbe schlagen lässt. Durch eine schwach ühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Grubengas zerlegt. ieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des ases. Es verbrennt dabei nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlenıure, sondern zersetzt sich zunächst unter Bildung von Methan ıd Acetylengas, welches das Leuchten der Flamme bewirkt . unten).

Das Aethylengas wird in reichlicher Menge von Schwefelsäureıhydrid und von rauchender Schwefelsäure absorbirt, aber nur sehr ngsam und schwierig von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure.

Verhalten zu Chlorgas.

Bleibt es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt ngere Zeit stehen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchgen, ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Von dieser igenschaft hat es den älteren Namen ölbildendes Gas erhalten. 'ird aber ein Gemenge von 100 ccm Aethylengas und 200 ccm Chlorıs mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rothem Feuer unter bscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff.

Das Aethylen entpricht der Constitutionsformel $CH_2{=}CH_2$. Die iden Kohlenstoffatome stehen in doppelter Bindung mit einander. ies bedingt ein charakteristisches Verhalten des Aethylens und aller m verwandten Verbindungen gegen die Halogene. Das Aethylen ırmag Halogene direct zu addiren; mit Chlor bildet es das oben bereits wähnte Oel der holländischen Chemiker (*dutch oil*), jetzt Aethylenılorid genannt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom edepunkte 85°, mit Brom das Aethylenbromid (Siedepunkt 130°, hmelzpunkt 9,5°):

Aethylen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = CH_2Br{-}CH_2Br\ ;$$

t Jod das Aethylenjodid, $CH_2J{-}CH_2J$ (Schmelzpunkt 82°).

Weingeist aus Aethylen.

Wie das Aethylen sich aus Weingeist durch Wasserentziehung bildet, so lässt es sich auch unter Vermittelung von concentrirter Schwefelsäure wieder mit Wasser zu Weingeist vereinigen. Nachdem man in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts erkannt hatte, dass das Aethylen in den fetten Gasen, welche bei der trockenen Destillation der Braunkohle und bei der Paraffindarstellung aus Braunkohlentheer in reichlicher Menge erhalten werden, zu hohen Procentsätzen vorkommt, bemühte man sich um die Herstellung des sogenannten Mineralspiritus, d. h. um die synthetische Darstellung von Weingeist aus Aethylen. Die glatte Addition des Wassers an Aethylen bietet aber gewisse technische Schwierigkeiten, welche den Mineralspiritus gegenüber dem als landwirthschaftliches Nebenproduct erhaltenen nicht concurrenzfähig erscheinen liessen, selbst wenn man als Ausgangsmaterial das damals fast völlig werthlose Aethylengas (Oelgas) der Paraffinfabriken wählte. Neuerdings hat man daran gedacht, Aethylen für Spiritus aus dem Acetylen, welches jetzt billig aus Calciumcarbid gewonnen werden kann, durch Reduction herzustellen:

Mineralspiritus.

$$C_2H_2 + 2H = C_2H_4,$$

eine solche Reduction stellt sich aber praktisch viel zu theuer.

Aethylenreihe.

Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe leiten sich vom Aethylen durch Ersatz seiner Wasserstoffatome durch Methyl ab. Sie besitzen die Zusammensetzung C_nH_{2n}. Dieselbe Zusammensetzung zeigen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung, z. B. die Naphthene, welche einen wesentlichen Bestandtheil des Erdöls der Alten Welt ausmachen. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Aethylen (85,63 Procent Kohlenstoff, 14,37 Procent Wasserstoff). Entsprechend ihrem höheren Kohlenstoffgehalte besitzen sie eine höhere Leuchtkraft, als die in dem amerikanischen Petroleum vorherrschenden Paraffine, bedürfen aber zur russfreien Verbrennung eines stärkeren Luftzutritts. Ihre Capillaritätsconstante ist höher als diejenige der Paraffine; daher steigt das Erdöl von Baku schneller in dem Dochte in die Höhe und nährt die Flamme besser als das amerikanische Oel.

Naphthene.

Acetylen, C_2H_2.

Synonyma: Aethin; Klumegas; Intensivleuchtgas.

Moleculargewicht C_2H_2 = 25,84. Dichte (Luft = 1) 0,92. Procentische Zusammensetzung: 92,26 Procent Kohlenstoff, 7,74 Procent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1162 g und enthalten rund 50 ccm Wasserstoffgas neben 0,1073 g Kohlenstoff.

Bildung und Vorkommen.

Das Acetylen ist ein Bestandtheil der Producte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases, findet sich auch in kleinen Mengen im Leuchtgase, und in etwas grösserer in dem äthylenreichen Oelgase. Es

bildet sich ferner bei der Zersetzung vieler Metallverbindungen des Kohlenstoffs (Carbide) durch Wasser oder durch verdünnte Säure.

Das Acetylen wurde im Jahre 1836 entdeckt, und zwar trat es bei Bereitung des Kaliums als Nebenproduct auf. Wenn man nämlich Kalium aus Aetzkali und Kohle herstellt, so entsteht als Nebenproduct ein Kohlenstoffkalium, dem voraussichtlich die Formel K_2C_2 zukommt. Das Product ist in reinem Zustande kaum erhalten worden, auch von Berthelot nicht, der sich näher mit dieser Substanz beschäftigte. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es im Wasser Acetylen entwickelt. Weil dieses Gas somit als Nebenproduct bei der Kaliumbereitung gewonnen war, so nannte man es Klumegas. Denn durch Umstellung der Buchstaben des Wortes Kalium ergiebt sich das Wort Klumia, welches zu Klume abgekürzt wurde. Später hat sich der Name Acetylen dafür eingebürgert.

Noch in demselben Jahre 1836 erhielt Wöhler das Klumegas oder Acetylengas auf einem neuen Wege, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf das von ihm entdeckte Calciumcarbid, eine Kohlenstoffverbindung des Metalles der Kalkerde. Obwohl das Verfahren von Wöhler zur technischen Darstellung des Calciumcarbids gänzlich ungeeignet war, so haben doch im Laufe der Jahre die Carbide der Alkaliərdmetalle bei der Erzeugung und Verwerthung des Acetylens eine sehr wichtige Rolle gespielt.

So lange man vom metallischen Calcium ausging, wie der deutsche Entdecker des Calciumcarbids, war an eine technische Verwerthung nicht zu denken. Leichter zugänglich wurde aber dieses Product durch die Arbeiten der französischen Forscher Maquenne, Travers und Moissan. Während Maquenne und Travers metallisches Magnesium zu Hülfe nahmen, ging Moissan zufällig von billigen Materialien aus, indem er in seinem kleinen elektrischen Ofen Aetzkalk und Kohle zusammenschmolz, die nach der Gleichung $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ reagiren. Aber Moissan ahnte selbst nicht, dass er mit dieser Reaction die technische Methode der Herstellung des Acetylens entdeckt hatte. Es ist eine eigenthümliche Verknüpfung der Nationen, dass der Körper, der von einem Deutschen entdeckt war, und dessen ausgiebige Darstellungsmethode von einem Franzosen gefunden wurde, von dem Amerikaner Willson zum ersten Male technisch dargestellt wurde. Ihm gebührt das unbestreitbare Verdienst, nachgewiesen zu haben, dass sich auf elektrischem Wege Calciumcarbid zu einem erstaunlich billigen Preise herstellen lässt.

Darstellung.

Zur Darstellung des Acetylens zersetzt man technisches Calciumcarbid, CaC_2, mit Wasser:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 .$$

Bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein, die Zersetzung verläuft meist ganz ausserordentlich stürmisch und ist daher nicht ganz leicht zu reguliren. Am bequemsten erzielt man eine gleichmässige und dabei doch sehr reichliche Gasentwickelung in dem auf Seite 306 für die Darstellung von Salzsäuregas beschriebenen Apparate. Will man in diesem Apparate Acetylen darstellen, so füllt man die Kugel des Kipp'schen Apparates mit Calciumcarbid, wobei die Carbidstücke aber nicht direct auf der Glaswandung aufliegen dürfen, da sie sonst durch die Reactionswärme den Apparat zweifellos zum Zerspringen bringen würden. Das Unterlegen einer nicht zu dünnen Gummischeibe genügt, um dies zu verhüten. Dann füllt man in den zusammmengestellten Apparat so viel Salzwasser, dass das Carbid noch nicht davon benetzt wird, und lässt

nun aus dem Trichterrohre *T* Salzlösung zutropfen. Die Salzlösung wirkt auf das Carbid weniger heftig ein, als reines Wasser; noch gleichmässiger geht nach Rossel[1]) die Entwickelung mit einer 20- bis 30procentigen Zuckerlösung von statten.

Reinigung.

Das so gewonnene Acetylen enthält als Verunreinigungen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff; man reinigt es durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und mit Natronlauge; Phosphorwasserstoff lässt sich nach Willgerodt durch Waschen mit Silbernitratlösung entfernen und nach Perrodil bestimmen, indem man ihn durch Natriumhypochlorit zu Phosphorsäure oxydirt.

Physikalische Eigenschaften.

Acetylen ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch; der Geruch des reinen Gases ist nicht unangenehm, der des phosphorwasserstoffhaltigen ist es natürlich in hohem Grade (vergl. S. 366). Das Gas lässt sich ungefähr unter den gleichen Bedingungen wie Kohlendioxyd verflüssigen; der dazu erforderliche Druck beträgt bei 0° nur 21½ Atmosphären. Dem entsprechend liegt der kritische Punkt des Acetylens etwas höher, als derjenige des Kohlendioxyds, nämlich bei 37°; der kritische Druck beträgt dabei 68 Atmosphären. Das specifische Gewicht des flüssigen Acetylens beträgt 0,45 bei 0°.

Löslichkeit.

Das Acetylengas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, es wird daher in Gasometern über Salzwasser aufbewahrt. Organische Flüssigkeiten (Chloroform, Benzol, Weingeist, Eisessig, Amylalkohol) lösen das Acetylen noch bedeutend leichter. Ein hervorragendes Lösungsmittel für Acetylen ist aber das Aceton, welches bei 15° unter gewöhnlichem Drucke sein 25 faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da die Löslichkeit des Gases nahezu dem Drucke proportional ist, so nimmt ein Liter Aceton bei 12 Atmosphären Druck etwa 300 Liter Acetylengas auf.

Chemische Eigenschaften.

In seinen chemischen Eigenschaften erinnert das Acetylen sehr an einige Verbindungen des Stickstoffs, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten. Im Gegensatze zu dem Methan und dem Aethylen verhält es sich wie eine schwache Säure; seine Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar. So wird das Silber und das Quecksilber weiss, das einwerthige Kupfer rothbraun gefällt, wenn man in ihre Lösungen Acetylengas einleitet. Ausserdem besitzt das Acetylen, wenigstens im comprimirten Zustande, noch eine andere ausserordentlich merkwürdige Eigenschaft, die ebenfalls an einige Verbindungen (untersalpetrige Säure, Diazoverbindungen, Stickwasserstoffsäure) erinnert, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten: es ist explosiv, d. h. es vermag sich unter dem Einflusse von Schlag, Stoss, elektrischen Funken und namentlich unter dem Einflusse einer Knallquecksilberzündung spontan unter Licht- und Wärmeentwickelung in seine Bestandtheile zu zersetzen:

$$C_2H_2 = 2C + H_2 .$$

[1]) Zeitschrift „Acetylen in Wissenschaft und Industrie“ 1898, I, 40.

Es liefert dabei sein gleiches Volumen an Wasserstoffgas. Da sich dieses Wasserstoffgas als ein permanentes Gas bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Flüssigkeit verdichten lässt (S. 121), so sind Gefässe mit flüssigem Acetylen aus demselben Grunde gefährlich, wie Gefässe mit flüssigem Schwefelwasserstoffgas; selbst wenn die Zersetzung des flüssigen Acetylens nicht explosionsartig, sondern allmählich erfolgt, muss sie durch den entwickelten Wasserstoffdruck schliesslich zur Zertrümmerung des Gefässes führen. Gasförmiges Acetylen ist nur dann explosiv, wenn es unter starkem Drucke steht; bei einem Drucke von 2 Atmosphären gelingt es noch, die durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion eingeleitete Zersetzung auf das Acetylengas zu übertragen; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und auch unter einem Drucke von $1^1/_4$ Atmosphären ist dies durchaus nicht mehr möglich; es tritt eine locale Kohleabscheidung ein, aber die Explosionswelle pflanzt sich in dem Gase nicht mehr fort. Beimengungen anderer Gase, z. B. von Aethylen- oder Oelgas, machen das Acetylen auch bei höheren Drucken unempfänglich gegen Knallquecksilberzündungen und andere starke Erschütterungen. Auch die hochprocentigen Lösungen des Acetylens in Aceton sind nicht zur Explosion zu bringen.

Explosivität comprimirten Acetylens.

Bei der spontanen Zersetzung des Acetylens, die auch beim Durchleiten des Gases durch glühende Röhren stattfindet, tritt Wärmeentwickelung ein. Dieser Umstand erhöht auch die V e r b r e n n u n g s w ä r m e des Acetylens, welche für das Molecül den hohen Werth von 310 Calorien annimmt (Wasserstoff liefert 69, Kohlenoxyd 68 Calorien). Lässt man das Acetylen, ohne es mit überschüssigem Sauerstoff zu mischen, an der Luft verbrennen, so tritt ein merkwürdiger Umstand auf, welcher die Wärmeerzeugung stark verringert: ein erheblicher Theil der in dem Acetylenmolecül schlummernden Energie wird in L i c h t e n e r g i e übergeführt. Auch die spontane Zersetzung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff ist von sehr starker Lichtentwickelung begleitet.

Verbrennungswärme des Acetylens.

Directe Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Eine unter ganz schwachem Drucke brennende Acetylenflamme ist röthlich trübe und entsendet an ihrer Spitze beständig zarte Russhäutchen in die Luft; sobald man aber das Gas unter starkem Drucke ausströmen lässt, ist die Flamme sehr hell, völlig russfrei und blendendweiss. G m e l i n giebt bereits an, dass Klumegas mit sehr hellleuchtender Flamme brennt, ähnlich wie Oelgas. Die ausserordentliche Aehnlichkeit des Acetylengases mit dem Oelgase liegt darin, dass beide Producte nur in ganz schmal ausgeschnittenen Flachbrennern gebrannt werden können. Der Brenner, aus dem das Acetylen mit heller Flamme brennt, gebraucht nur den zwanzigsten Theil des gewöhnlich gebräuchlichen Gasbrenners, der im Durchschnitt etwa 150 Liter (5 Cubikfuss) Gas in der Stunde verbraucht. Er ist so schmal, dass er vom Leuchtgas nur 7 bis 8 Liter ($^1/_4$ Cubikfuss) in der Stunde durchlässt. Andererseits ist es nicht möglich, aus den gewöhnlichen Gasbrennern das Acetylen zu brennen, es lassen sich schon beim Oelgas die gewöhnlichen Brenner nicht benutzen. Nun kommt hinzu, dass die nicht russende Flamme des Acetylens nur erzeugt werden kann, wenn wir einen stärkeren Gasdruck haben, als bei Leuchtgas. Einmal ist dieser stärkere Gasdruck schon aus rein theoretischem

Grunde nothwendig, nämlich während Leuchtgas auf Luft bezogen etwa das halbe Gewicht der Luft hat, hat das Acetylen ungefähr dasselbe specifische Gewicht wie die Luft, und nach dem durch Bunsen bekannt gewordenen Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase muss das Acetylen unter gleichem Drucke langsamer ausströmen, und zwar würden sich diese Ausströmungsgeschwindigkeiten des Acetylengases zu Leuchtgas verhalten wie $1 : \sqrt{2}$.

Aber abgesehen davon, braucht man noch einen Ueberdruck bei Acetylen. Man muss es mit noch grösserer Geschwindigkeit ausströmen lassen, als das Leuchtgas, wenn die Leuchtkraft der Acetylenflamme zur vollen Wirkung kommen soll.

Wenn wir ein gutes Leuchtgas, das 5000 bis 6000 Calorien pro Cubikmeter ergiebt, mit Acetylen mischen, so finden wir eine erhebliche Vermehrung der Leuchtkraft. Das ist aber nur bei bereits gutem Gase der Fall. Wenn wir ein Gas anwenden, das vorwiegend aus Wasserstoff oder Kohlenoxydgas besteht, die beide gar nicht leuchten, so brauchen wir unverhältnissmässig viel Acetylen, um ein gut leuchtendes Gas zu erzielen.

Wenn man z. B. schlechtes Leuchtgas, das den gewöhnlichen Anforderungen einer Leistungsfähigkeit von mindestens 16 Kerzen bei 5 Cubikfuss stündlichem Verbrauch nicht entspricht, sondern nur 13 Kerzen ergiebt, durch Zusatz von Acetylen auf die um 4,3 Kerzen höhere Leuchtkraft von 17,3 Kerzen bringen will, bedarf es nach Lewes einer Zugabe von 4 Procent Acetylen. Diese 4 Procent oder 0,2 Cubikfuss Acetylen entwickeln aber, für sich verbrannt, eine Stunde lang 9,6 Kerzen Leuchtkraft. Man kommt also wesentlich billiger weg, wenn man Acetylengas für sich verbrennt, entweder rein oder in einer Mischung mit Oelgas (Fettgas). Diese Mischung dient z. B. zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen.

Die Explosivität einer Mischung von Acetylengas mit Luft fängt an, wenn man ein Volumen des Gases mit wenigstens $1^1/_4$ Volumen Luft gemischt hat, erreicht ihr Maximum bei 12 Volumen Luft und hört auf, wenn das Gas mit 20 Volumen oder noch mehr Luft gemischt ist. In der geeigneten Mischung mit Luft explodirt das Acetylengas erheblich stärker als Leuchtgas.

Constitution des Acetylens.

Die hohe chemische Energie des Acetylens, welche sich in seiner grossen Verbrennungswärme und in seiner Explosivität zeigt, findet ihre Erklärung durch die eigenartige Constitution dieses Kohlenwasserstoffs, welche an diejenige der Diazoverbindungen (S. 192) erinnert. Während bei dem Methan alle vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff gesättigt sind, ist das Acetylen, in noch viel höherem Maasse wie das Aethylen, als eine ungesättigte Verbindung zu bezeichnen. Jedes seiner beiden Kohlenstoffatome ist nur mit einem einzigen Wasserstoffatom verbunden und wir müssen daher zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine dreifache Bindung annehmen:

$$CH \equiv CH .$$

Dem entsprechend vermag das Acetylen vier Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff zu addiren.

Polymerisation des Acetylens.

Die geringe Stabilität der dreifachen Kohlenstoffbindung des Acetylens ergiebt sich unter Anderem auch daraus, dass sich das Gas beim Erhitzen polymerisirt. Dabei bildet sich aus drei Molecülen Acetylen ein Molecül Benzol, C_6H_6, nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_2 \;=\; C_6H_6 ;$$

daneben entsteht immer auch Naphtalin, $C_{10}H_8$. Das Benzol siedet bei 79° und schmilzt bei + 3°, hat eine Molecularwärme von $37^1/_2$ (Naphtalin $51^1/_2$, Metalle und permanente Gase 6,4), ist sehr flüchtig und leicht löslich in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei der Erhitzung verwandelt es sich theilweise in Acetylen zurück und seine Anwesenheit ist daher ebenfalls sehr wichtig für die Leuchtkraft von Gasen. Das Steinkohlengas verdankt seine Leuchtkraft im Wesentlichen dem Gehalte an Benzol; man bestimmt das Benzol im Leuchtgase durch Abkühlen auf niedere Temperatur (— 20° oder besser — 80°) und Wägen des auskrystallisirten Benzols.

Benzol im Leuchtgas.

Dass bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Clayton 1664; die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerthen, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch (1792 bis 1796). 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewendet. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig.

Geschichte des Leuchtgases.

Das Acetylen findet eine sehr vielseitige Verwendung als Energiequelle, speciell zur Erzeugung von Lichtenergie, aber auch als Intensivheizgas für Gasmotoren und für Auerbrenner. Ferner dient das Acetylen in der analytischen Chemie zweckmässig zur Fällung des Kupfers aus seinen Lösungen.

Verwendung.

Während das Methan physiologisch indifferent ist, hat das Aethylen und das Acetylen, in grösserer Menge der Athemluft beigemengt, berauschende und betäubende Eigenschaften. Die Wirkungen pflegen aber in frischer Luft schnell zu verschwinden und sind nicht zu vergleichen mit den verhängnisvollen Wirkungen des Kohlenoxyds. Die giftigen Eigenschaften unreinen Acetylens sind wohl wesentlich auf Rechnung des Phosphorwasserstoffs zu setzen, der aber wegen seines knoblauchartigen Geruches nicht leicht freiwillig eingeathmet wird.

Physiologische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

Theorie der Flamme.

Grubengas und Aethylengas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Bestandtheile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt; allein bevor diese Endproducte gebildet werden, bilden sich, namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt, verschiedene intermediäre Producte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe,

Theorie der Flamme.

und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung organischer Körper mit **Flamme** abhängig.

Wenn ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Dies ist bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur, und die durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure ist kein brennbares, sie ist ein vollständig verbranntes Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines ebenfalls feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxyduloxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger, starrer Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, **welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden, oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Verbrennungsproducte liefern.** Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese letzteren Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, nicht weil es der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Oel, Talg, Holz brennen mit Flamme, weil sich beim Erhitzen dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Grubengas und Aethylengas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloss glüht, und einem anderen, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, dass im ersteren Falle ein starrer Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende, reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Fig. 183.



Durchschnitt einer Kerzenflamme.
aa' dunkler Kern; efg leuchtende Zone; bcd blauer Saum.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigenthümliche liegt daher nur darin, dass bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Theile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und die Verbrennung des Gases nach Ort und Zeit geschieden sind.

An einer Kerzenflamme (Figur 183) kann man drei Theile unterscheiden: einen inneren Theil aa', den **Kern**, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende **stark leuchtende Hülle** efg, in welcher die theilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht; vom Aethylengase, sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, wobei intermediär Acetylen gebildet wird, welches sich unter intensiver Lichtentwickelung wieder zersetzt und dadurch das Leuchten dieses

Theiles der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saume *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Theil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heissesten.

Theorie des Leuchtens.

H. Davy hat die Theorie aufgestellt, dass das Leuchten der Flamme bedingt sei durch das Vorhandensein fester, glühender, nicht flüchtiger Partikelchen in der Flamme. Diese Theorie des Leuchtens der Flammen ist aber nicht für alle Fälle zutreffend. So brennen z. B. Arsen und Antimon im Chlorgase mit leuchtender Flamme, obgleich die Verbrennungsproducte, in diesem Falle Chlorarsen und Chlorantimon, in der Hitze dampfförmig sind. Die Leuchtkraft und die Temperatur eines brennenden Gases wird auch durch seine Dichtigkeit wesentlich beeinflusst. So brennt Wasserstoff unter starkem Drucke mit hell leuchtender Flamme, während umgekehrt Kerzen auf dem Montblanc (sonach unter sehr vermindertem Luftdrucke) mit sehr geringer Helligkeit brennen. Andererseits kann Verminderung der Leuchtkraft nicht nur die Folge der gesteigerten Oxydation sein, sondern sie kann auch durch Beimischung indifferenter Gase und Dämpfe: der Kohlensäure, des Stickstoffs, des Chlorwasserstoffs, ja selbst des Wasserdampfes, und die dadurch bedingte Verdünnung und Abkühlung hervorgerufen sein. Wir haben also festzuhalten, dass nur ganz bestimmte, mit grosser Energie verlaufende chemische Processe, wie z. B. die Spaltung des Acetylenmolecüls, des Phosphor- und des Arsenmolecüls eine erhebliche Ausbeute an Lichtenergie liefern und dass für die leuchtende Flamme praktisch das Acetylen und das ihm nahe verwandte Benzol die wesentlichsten Lichtquellen sind.

Farbige Flammen.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft besitzt die durch Mischung von Luft mit einem brennbaren Gase erhaltene heisse, nichtleuchtende Flamme, wie wir sie an jedem Bunsenbrenner (vgl. S. 453) beobachten. Mit Hülfe einer solchen nichtleuchtenden Flamme kann man nicht nur feste unschmelzbare Substanzen zu lebhafter Lichtemission bringen (Auerlicht), sondern man kann der an sich nichtleuchtenden Bunsenflamme auch durch Einbringen von verdampfenden Metallen oder Metallsalzen eine bestimmte Färbung ertheilen. In diesem Falle lösen die in der Bunsenflamme vor sich gehenden chemischen Processe anscheinend in den Metallatomen Schwingungen aus, welche in ihrem Rhythmus mit dem Rhythmus gewisser Lichtwellen übereinstimmen und daher auf den Lichtäther übertragen werden. Da die Art dieser Schwingungen von der Natur des erregten Atoms abhängig ist, so zeigt ein derartiges Licht (im Gegensatze zu weissem Glühlicht) eine ganz bestimmte Farbe, die für die Natur des Atoms charakteristisch ist. Im Spectrum zeigen sich dann eigenthümliche helle, scharf begrenzte Linien.

Spectroskop.

Zur Beobachtung farbiger Flammen (Spectralanalyse) benutzt man das Spectroskop (Figur 184 a. f. S.).

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte (Figur 184) ist das Prisma *P* befestigt. *B* ist das (astronomische) Beobachtungsrohr, *A* ist ein Fernrohr, dessen Ocular herausgenommen und durch ein Stanniolblatt ersetzt ist, in dessen Mitte ein senkrechter Spalt eingeschnitten ist. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtenden Theil man an der Oese eines Platindrahtes die Substanzen bringt, deren Flammenspectrum untersucht werden soll. Das Rohr *C* trägt die photographische Abbildung einer Millimeterscala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf

Fig. 184.



Spectroskop.
A Spaltrohr für den Lichteintritt; *B* Beobachtungsfernrohr; *C* Scalenrohr.

die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden, gefärbten Lichtes entstehenden Spectra, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectrallinien unmittelbar auf der Scala abgelesen werden können. Die Flammenspectra sind dadurch charakterisirt, dass die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben.

Das Spectroskop dient in der analytischen Chemie, wo es die Erkennung von vielen Elementen selbst in äusserst geringen Mengen gestattet. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium, Helium, Argon sind durch das Spectroskop entdeckt worden, seitdem Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1859 die Spectralanalyse begründet haben. Die gel[be] Flamme des Natriums gestattet noch $^1/_{3000000}$ mg Natrium zu erkenne[n] und wir haben auf S. 232 gesehen, dass die Intensität des Helium-

pectrums eine noch erheblich grössere als diejenige des Natrium-pectrums ist. An derselben Stelle ist bereits besprochen worden, in elcher Weise man die Heliumatome zur Lichtemission bringt: man dient sich bei dem Helium wie bei allen anderen Gasen nicht der emischen Erregung durch die Bunsenflamme, sondern der elektrischen rregung im Plückerrohr.

Der Laie kennt die Röhren, in welchen verdünnte Gase durch elek-ische Entladung zur Lichtemission angeregt werden, in phantastischen ormen als Geissler'sche Röhren. Das Plückerrohr ist ein ebensolches ohr, aber von rationeller Form (vgl. die Abbildung auf S. 228): die Ver-gerung des Rohres in seiner Mitte bewirkt hier eine für die Beobachtung Spectroskop sehr willkommene Lichtconcentration.

Auch bei den Metallen benutzt man mitunter statt der chemischen rregung in der Bunsenlampe die elektrische Erregung (Funken-ectrum). Die Funkenspectra sind zum Theil ausserordentlich linien-ich (z. B. beim Eisen). Durch die Spectralanalyse lässt sich auch it grosser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der Sonne und ler anderen Himmelskörper, welche uns eigenes Licht zusenden, be-immen, indem wir auf ihnen eine mehr oder minder grosse Anzahl er uns durch ihr irdisches Vorkommen bekannten Elemente wieder-nden.

Absorptionsbänder.

Auch zusammengesetzte Stoffe können spectroskopisch untersucht erden, wenngleich freilich hier die Resultate meist bei Weitem nicht scharf sind, wie bei der spectroskopischen Elementaranalyse. Ein ontinuirliches Spectrum, welches eine gewöhnliche Beleuchtungsflamme efert, erleidet oft ganz charakteristische Veränderungen, wenn man wischen die Flamme und den Spectralapparat Lösungen gefärbter toffe, z. B. Blut, in Glasgefässen in nicht zu dicker Schicht einschaltet. Ian beobachtet dann nämlich kein continuirliches Spectrum mehr, ondern an einzelnen Stellen desselben dunkle Streifen (Absorptions-treifen, Spectralbänder), welche durch Lichtabsorption der Lösung ervorgerufen werden. Diese Streifen sind durch ihre Zahl, Breite, egrenzung, und durch ihre unveränderliche Lage für die betreffenden arbstoffe charakteristisch, und so wie dies auch für die hellen Linien er Spectra glühender Gase und Dämpfe gilt, kann auch ihre Lage urch Vergleichung mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien des onnenspectrums genau bestimmt werden. Auch farblose Lösungen, ie solche von Didym- und Erbiumsalzen, geben zuweilen Absorptions-änder.

Verwendung farbiger Flammen.

Das farbige Licht, welches die Elementaratome in der Flamme um Theil sehr reichlich emittiren, findet Verwendung in der Feuer-erkerei. Man benutzt namentlich die dem Natrium (gelb), Kalium violett), Baryum (gelbgrün), Strontium (purpurroth), Bor (saftgrün), upfer (blaugrün) zukommenden Farben, indem man den Zündsätzen ochsalz, Salpeter, Baryumnitrat, Strontiumnitrat, Borsäure oder Kupfer-hlorid beimengt.

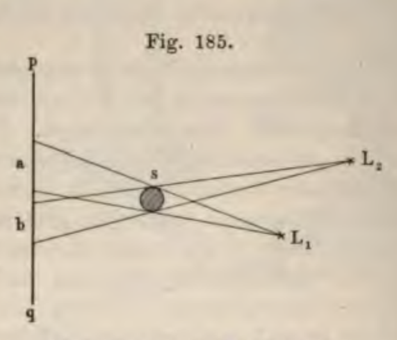
Photometrie.

Licht-messung mit dem Photometer.

Alle Helligkeitsmessungen müssen mittelst des Auges vorgenommen werden. Das Auge ist jedoch nicht im Stande, unmittelbar zu beurtheilen, wie viel mal eine Lichtquelle heller ist als die andere, wohl aber vermag es mit relativ grosser Genauigkeit anzugeben, wann zwei neben einander liegende, gleichmässig beleuchtete Flächen gleich hell erscheinen. Es müssen demnach alle photometrischen Apparate so eingerichtet werden, dass auf irgend eine Weise die Helligkeiten, welche die beiden mit einander zu vergleichenden Lichtquellen auf zwei benachbarten Flächen erzeugen, einander gleich gemacht werden.

Die Photometer zerfallen je nach den Mitteln, welche zur Veränderung der Helligkeiten benutzt werden, in verschiedene Classen. Die meisten im Gebrauche befindlichen Photometer beruhen auf der Benutzung des photometrischen Grundgesetzes, dass die Helligkeit mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Dieses Gesetz sagt aus, dass eine Lichtquelle, die auf einer Fläche in der Entfernung 1 die Hellig-

Fig. 185.



Photometer von Rumford.

Fig. 186.



Papierscheibe zum Photometer von Bunsen.
A ist durch Bestreichung mit einer Lösung von Walrath in Benzol durchscheinend gemacht.

keit 1 erzeugt, auf der nämlichen Fläche in der Entfernung 2 die Helligkeit $^1/_4$, in der Entfernung 3 die Helligkeit $^1/_9$ und allgemein in der Entfernung r die Helligkeit $\frac{1}{r^2}$ erzeugt. Von den dieses Grundgesetz benutzenden Photometern sind die einfachsten diejenigen von Rumford und von Bunsen.

Photometer von Rumford.

1. Das Photometer von Rumford. Die beiden Flammen L_1 und L_2 (Figur 185) werfen neben einander auf die weisse Wand pq zwei Schatten a und b des undurchsichtigen Stabes s.

Die weisse Wand ist also im Allgemeinen von den beiden Lichtquellen zugleich beleuchtet; ausgenommen sind jedoch erstens die Stelle bei a, welche nur von L_2, und zweitens die Stelle bei b, welche nur von L_1 Licht erhält.

wird nun eine der beiden Lichtquellen so lange verschoben, bis beide hatten gleich stark erscheinen. Alsdann ist

$$L_2 = \frac{r_2^2}{r_1^2} \cdot L_1,$$

enn r_1 und r_2 die Entfernungen der Lichtquellen L_1 und L_2 von b und a zeichnen. Ist beispielsweise L_1 eine Kerze, welche 1 m von b entfernt ist, d wurde $r_2 = 4$ m gefunden, so ergiebt sich L_2 zu 16 Kerzen.

Photometer von Bunsen.

2. Das Photometer von Bunsen besteht im Wesentlichen aus nem Papierschirm, in dessen Mitte sich ein Fettfleck befindet (Fig. 186). s erscheint alsdann der Fleck hell auf dunklem Grunde, wenn sich er Schirm zwischen Auge und Lichtquelle befindet, weil der Fettfleck e auffallenden Strahlen stärker durchlässt als das Papier. Umgekehrt scheint der Fleck dunkler als seine Umgebung, wenn sich Auge und ichtquelle auf derselben Seite des Schirmes befinden, weil alsdann das apier die auffallenden Strahlen stärker reflectirt als der Fleck. Es öge nun das Auge diese letztere Stellung beibehalten, und es möge uf der gegenüberliegenden Seite des Schirmes aus grösserer Entrnung eine zweite Lichtquelle genähert werden; es werden dann die elligkeitsunterschiede zwischen Papier und Fleck immer geringer, nd es wird sich schliesslich eine Entfernung ergeben, bei der Papier nd Fleck als eine gleichmässig beleuchtete Fläche erscheint, wo also er Fleck ganz verschwindet.

Um nun die beiden Seiten des Photometerschirmes gleichzeitig überehen zu können, benutzt man nach Rüdorff zwei Spiegel, welche einen Winkel von etwa 140° mit einander einschliessen und so aufgestellt sind, dass er Papierschirm in der Mittellinie dieses Winkels steht. Das Auge erblickt ann die durch einen Zwischenraum getrennten Bilder der beiden Schirmeiten. Um diesen Zwischenraum zu verkleinern, wendet Krüss statt der piegel eine Prismencombination an, durch welche er erreicht, dass die eiden Bilder in einer Linie an einander stossen.

3. Eine noch grössere Empfindlichkeit erzielt man mit dem Gleicheitsphotometer von Lummer-Brodhun, bei welchem der Bunsen'sche Fettfleck durch eine optische Vorrichtung ersetzt ist.

Ueber Brenner, Oefen, Heizgase und sonstige Heizmaterialien.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprocess stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges durch die Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden und folglich abkühlenden Metalles wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprocess wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche

Sicherheitslampe oder **Grubenlampe**, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte betritt.

Davy's Grubenlampe.

Die **Davy**'sche Sicherheitslampe, Figur 187 und 188, ist eine einfache Oellampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratcentimeter 114 bis 117 Maschen enthält.

Betritt der Arbeiter mit der Lampe einen Raum, worin sich **schlagende Wetter** befinden, so gelangt natürlich das explosive Gas-

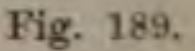
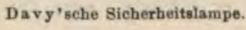

Fig. 189.

Fig. 187. Fig. 188.




Davy'sche Sicherheitslampe.


Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehalten.

gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Inneren der Lampe eine blaue Flamme, oder die Flamme verlängert sich, diese **Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort**, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie erlischt. Zeigt sich im Inneren der Grubenlampe die blaue Flamme, so muss sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Inneren sehr heiss und glühend wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach aussen fortpflanzen könnte.

Zur Erläuterung der Theorie der **Davy**'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

Versuche zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

Man hält in die leuchtend gemachte Flamme der **Bunsen**'schen Gaslampe, auch wohl einer Oel- oder Petroleumlampe oder einer Kerze, ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Figur 189 versinnlicht das Experiment.

Hält man über den Brenner einer Gaslampe, ein paar Centimeter von dem-lben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtgewebes und entzündet das durch asselbe strömende Gas oberhalb desselben, so brennt es hier, die Flamme tzt sich aber nicht durch das Drahtnetz hindurch zur usströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb esselben (Figur 190).

Fig. 190.



Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheits-mpe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen: Man stellt eine grosse Glasglocke, mit der Oeffnung ach oben, auf ein passendes Stativ, und giesst in eselbe etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der uft ein explosives Gemenge, und senkt man nun nen, an einem Drahte befestigten brennenden Wachs-ock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. enkt man aber nicht einen Wachsstock, sondern die gezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe, was man an em Flackern und der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem all-ählichen Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

Bunsenbrenner.

Der gebräuchlichste Heizapparat für das Laboratorium ist der unsenbrenner, welcher seit der Einführung des Auerlichtes auch ichtchemikern allgemein bekannt ist. Im Rohre des Bunsenbrenners

Fig. 191.



Dessauer Brenner.

öhe 240 cm und 180 cm. E und e Ein-trömungsöffnungen für das Gas; C und Conus für kräftige Luftzufuhr; S und Drahtsieb zur innigen Mischung von Luft und Gas.

Fig. 192.



Verbrennungsofen.

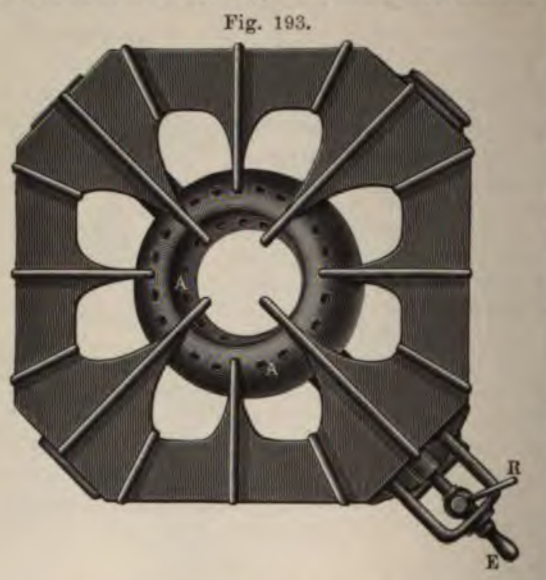
tsteht eine Mischung von Leuchtgas mit Luft, welche an der oberen renneröffnung mit nichtleuchtender Flamme verbrennt.

Die Entzündung pflanzt sich unter normalen Verhältnissen nicht nach r unteren Oeffnung fort, weil die Geschwindigkeit der Explosionswelle ge-nger ist, als diejenige des Gasstromes.

Dessauer Brenner.

Eine besonders zweckmässige Form des Bunsenbrenners ist der Dessauer Brenner[1]), bei welchem durch eine aufgesetzte Kapsel mit eingelegtem Drahtsieb S die Mischung des Gases mit der Luft eine viel innigere wird, wodurch die Flamme eine höhere Temperatur und eine viel grössere Gleichmässigkeit erhält. Ausserdem verhindert das Drahtnetz nach dem Princip der Davy'schen Sicherheitslampe das Zurückschlagen der Flamme nach dem unteren Conus C (Figur 191 a. v. S.).

Fig. 193.



Grosser Gasbrenner zur Kesselheizung oder zum Abdampfen bedeutender Flüssigkeitsmengen.

E Einströmungsöffnung für Gas; *R* Regulirhahn; *A A* Ausströmungsöffnung für das mit Luft gemischte Gas.

Verbrennungsofen.

Zum Erhitzen von schwer schmelzbaren Glasröhren, Porcellanröhren oder Metallröhren ordnet man eine Reihe von Bunsenbrennern oder besser von Dessauer Brennern zu einem Ofen (Figur 192 a. v. S.) an, der wegen seiner Verwendbarkeit zur organischen Elementaranalyse gewöhnlich als Verbrennungsofen bezeichnet wird.

Fig. 194.



Gasofen für gelinde Erhitzung.

E Einströmungsöffnung für Gas; *R* Ringbrenner mit feinen Löchern; *S* Schraube zum Hoch- und Niedrigstellen von *R*.

Grosse Gasbrenner.

Zum Abdampfen grosser Flüssigkeits-

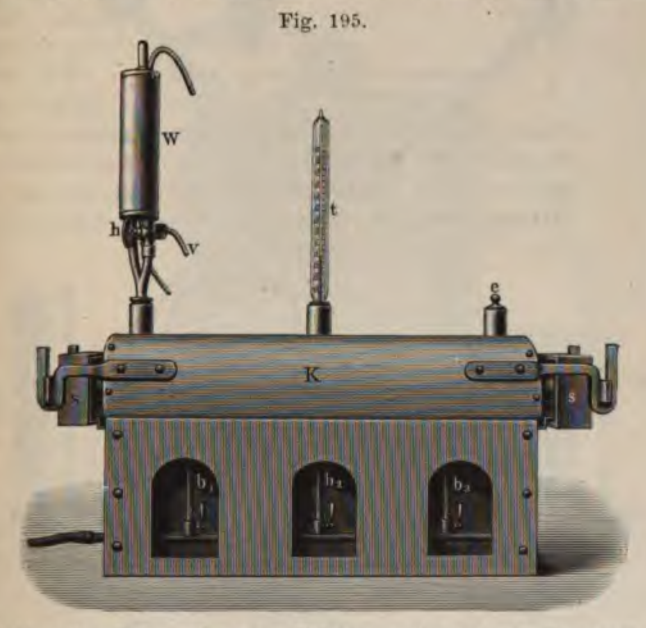
---

[1]) In verschiedenen Grössen zu beziehen von der Continentalgasgesellschaft in Dessau.

ıngen oder zur Kesselheizung (S. 151) bedarf man grösserer Gas-
enner (Figur 193).

Für gelindere Erhitzung eignet sich vorzüglich der durch Figur 194
ıstrirte Gasofen. Eine ganz gleichmässige Temperatur erzielt man
Wasserbade (S. 150), im Oelbade oder im Luftbade. Geschlossene
hren erhitzt man zweckmässig auf constante Temperatur in dem in
gur 195 abgebildeten Ofen. Der die Rohre umgebende Kessel *K*
rd nach **Volhard** theilweise mit Petroleum angefüllt, welches bei *e*
ıgegossen werden kann. Sobald das Petroleum ins Sieden kommt,
igt das Thermometer *t* die Temperatur der Dämpfe an; die Dämpfe

Fig. 195.



Volhard's Röhrenofen zum Erhitzen auf constante Temperatur.
Kessel für Erdöl, $b_1 b_2 b_3$ Brenner, *W* Kühler, *h* Dreiweghahn, *t* Thermometer, *e* Eingussöffnung, *s s* Sicherung gegen Explosion der Rohre.

ındensiren sich in dem von kaltem Wasser durchströmten Kühler *W* und
erden bei *v* in einer nicht mit gezeichneten, durch ein Bleirohr an-
eschlossenen Vorlage aufgefangen. Dadurch erhöht sich ständig der
edepunkt des zurückbleibenden Erdölantheils; hat das Thermometer *t*
e gewünschte Temperatur erreicht, so dreht man den Dreiweghahn *h*
ı, dass das Destillat nach *K* zurückfliesst. Von nun an bleibt der
edepunkt des Erdöles und daher auch die Temperatur des ganzen
pparates constant.

Das Löthrohr.

Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen, namentlich bei
r Analyse auf trockenem Wege, dient das **Löthrohr** (Figur 196
f. S.).

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittelst des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Löthrohrspitze, aus einer sehr feinen Oeffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Figur 197 versinnlicht, so erhält man eine sehr wenig leuchtende, aber sehr heisse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Fig. 196.

Löthrohr.

Fig. 197.

Veränderung einer Spiritusflamme durch das Löthrohr.

Schmelzöfen für hohe Temperaturen.

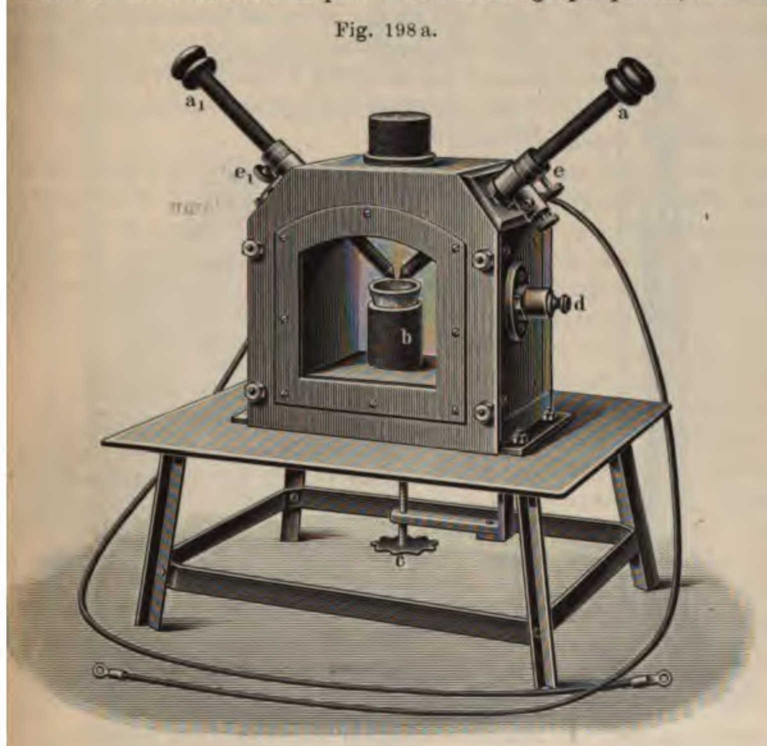
Will man für pyrochemische Zwecke möglichst hohe Temperaturen erzeugen, so bedarf es besonderer Vorrichtungen, um die Wärmeverluste durch Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden und die mit den Verbrennungsgasen fortgehende Wärme zur Vorwärmung der

Fig. 198.

Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200°.

erbrennungsluft auszunutzen. Bei sehr sparsamem Gasverbrauch ent-
pricht solchen Anforderungen der Rössler'sche Gasofen (zu be-
iehen von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.),
n welchem man etwa 1 kg Gold (Schmelzpunkt 1075°, vgl. Tabelle
uf S. 36) auf einmal zu schmelzen vermag. Aehnlich wirkt der Ofen
on Perrot (Figur 198), in welchem man eine Temperatur von 1200°
rreicht, und manche andere Construction. Der Ofen von Deville
enutzt als Heizmaterial Kokspulver oder Kohlengraphitpulver, welches

Fig. 198 a.



Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb.

$a a_1$ Kohlenelektroden, $e e_1$ Stromzuführung, *c* Stellschraube zum Einstellen des Blockes *b*.

urch ein kräftiges Gebläse verstäubt und in diesem fein vertheilten
ustande entzündet wird.

Forsunkafeuerung.

Auch in der Technik spielen die Kohlenstaubfeuerungen eine
ewisse Rolle; wo indessen ein flüssiges Brennmaterial, also Kohlen-
asserstoffe in Form von Erdöl, hochsiedenden Erdölrückständen
Masut), Oelgastheer oder flüssigen Abfällen der Paraffinfabrikation in
enügender Menge zur Verfügung stehen, da bieten solche ein ganz
ortreffliches Heizmaterial dar. Der einfache Apparat, mit welchem
iese überaus elegante Feuerung nahezu ganz selbstthätig arbeitet, ist

die Forsunka. Das flüssige Heizmaterial wird durch ein T-Rohr mittelst eines Dampfstrahles oder mittelst comprimirter Luft angesaugt und durch eine Düse verstäubt. Hier tritt dann eine Wolke von Wasserdampf und feinen Oeltröpfchen aus, welche sich leicht entzünden lässt und eine ganz aschen- und rauchfreie Flamme liefert, die nicht selten in einer Länge von 3 bis 5 m benutzt wird. Die Forsunka mit Wasserdampf dient in erster Linie für Torpedoboote, Locomotiven, Fluss- und Seedampfer, überhaupt in Anlagen, wo es auf hohen calorimetrischen Effect des Brennmaterials und Sauberkeit des Betriebes ankommt; die Forsunka mit Pressluft dient wegen ihres hohen pyrometrischen Effectes für Hüttenprocesse.

Fig. 199.



Burgemeister's Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther.

KK Kupferrohr mit 1,4 m Länge und 0,16 m Durchmesser, mit Holzwolle gefüllt. *B* Behälter mit Petroleumäther, *H* Zutropfhahn, *L* Luftzuführungsrohr, *GG* Ableitungsrohr für das erzeugte Heizgas.

Elektrische Oefen.

Den höchsten pyrometrischen Effect, der denjenigen der Knallgasöfen (S. 139) weit übertrifft, geben die elektrischen Oefen. In Fig. 198a (a. v. S.) ist ein Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb abgebildet, in dem man die Vorgänge mittelst dunkler Brillen durch die Glimmerplatten an der Vorder- und Hinterwand beobachten kann.

Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Thonmantel. In seinem Boden hat dieser ein Loch, in dem der feuerfeste Block *b* durch die Stellschraube *c* auf und ab bewegt werden kann. Der Block *b* trägt den kleinen Tiegel, der je nach der auszuführenden Operation aus Kohle, Kalk, Magnesit etc. geformt sein mag. In den Tiegel hinein ragen die beiden Kohlenelektroden a und a_1, denen bei den Klemmen e und e_1 der Strom zugeführt wird. Auf die herausragenden Kohlenenden sind Holzhandhaben aufgesetzt, um den Abstand der Kohlenspitzen und damit die Länge des Bogens mit der Hand reguliren zu können. Vermittelst eines kräftigen Magneten kann man dem Lichtbogen jeden gewünschten Weg vorschreiben. Vorn und hinten wird der Ofenraum durch Glimmerplatten begrenzt, durch welche man in das Ofeninnere hineinsehen und den Vorgang beobachten kann. Freilich ist der Umstand, dass die Luft zu dem Heizraum freien Zutritt hat, bei dieser Anordnung von Nachtheil.

Erzeugung von Heizgas und Leuchtgas.

In Ermangelung einer städtischen Gasleitung lässt sich ein Intensivleuchtgas von sehr hohem Heizeffect aus „Gasöl" (billige Nebenproducte der Paraffinindustrie) in Apparaten erzeugen, bei denen das Oel in zum Glühen erhitzte Eisenretorten eintropft und an deren heissen Wänden in gasförmige Producte umgewandelt wird (Oelgas, Fettgas). Noch bequemer erzeugt man

ft mit Petroleumäther in dem Apparate von **Burgemeister**

hr *KK* wird mit Holzwolle gefüllt, auf welche man aus dem durch den Hahn *H* sehr flüchtigen Petroleumäther vom speci- cht 0,63 bis 0,65 eintropfen lässt, während durch *L* Luft unter drucke von 10 bis 15 cm Wassersäule zuströmt. Das erzeugte Heizgas wird den Rohren *GG* entnommen; als Leuchtgas ist es wegen seines hohen Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes nicht direct, wohl aber vorzüglich im Auerbrenner zu benutzen.

Fig. 200.

tischer Acetylengasentwickler.

er, *B* Gasometer, *C* Carbidbehälter, *D* Ven- theiler, *F* Verschlussschraube, *GG* Hebe- ewichte, *J* Auslasshahn der Rückstände, Sicherheitsventil, *M* Pressionsrohr, *NN* Hemmarme, *O* Gasrohr.

Acetylengaserzeugung.

Ebenso bequem kann man als Intensivleuchtgas und Intensivheizgas Acetylen aus Calciumcarbid bereiten. Zu diesem Zwecke sind ausserordentlich viele verschiedene Apparate construirt worden, von denen beistehend eine von der internationalen Acetylengesellschaft herrührende Anordnung wiedergegeben sei (Figur 200). Dieser Apparat bietet den Vortheil, dass stets nur verhältnismässig geringe Mengen von Carbid mit überschüssigem Wasser in Berührung kommen.

Leuchtgas.

Das durch trockene Destillation der Steinkohlen, häufig noch unter Zusatz von etwas fetter Braunkohle oder von anderen bitumenreichen Substanzen erzeugte Leuchtgas hat einen hohen calorimetrischen Effect, und wird daher im m fast ausschliesslich zu Heizzwecken verwendet. Aber zeugung eines technischen Heizgases ist diese Methode weil nur ein sehr kleiner Theil der angewandten Stein- asförmige Heizstoffe übergeht, die Hauptmenge als Koks orm zurückbleibt. Das Problem, den Koks oder andere

sehr kohlenstoffreiche Brennmaterialien in der Weise vollständig zu vergasen, dass das erzeugte Heizgas den grössten Theil des der Kohle eigenen Wärmewerthes noch in sich trägt, ist daher ein technisch ausserordentlich wichtiges.

Wassergas. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle wird der Kohlenstoff vollkommen in gasförmige Verbindungen übergeführt; zunächst bildet sich bei Temperaturen unter 600° Kohlendioxyd und Wasserstoff:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 ;$$

bei Temperaturen über 800° wird aber das Kohlendioxyd weiter verändert:

$$C + CO_2 = 2CO ,$$

so dass die Gesammtreaction, welche man technisch bei 1000 bis 1200° leitet, wesentlich nach der Gleichung

$$C + H_2O = CO + H_2$$

zu verlaufen scheint. Praktisch ist also der Erfolg der, dass der Wasserdampf durch Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs unter Verdoppelung seines Volumens in ein brennbares Gemisch gleicher Raumtheile Kohlenoxyd und Wasserstoff übergeht, dessen Heizwerth noch 92 Procent von demjenigen der Kohle beträgt. Der Process erfolgt nur unter äusserer Wärmezufuhr, da für jedes Gramm Wasserstoff, welches sich nach obiger Gleichung neben 14 g Kohlenoxyd bildet, 14795 kleine Calorien verbraucht werden. Das Wassergas wird unter anderem bei der Gewinnung von Flusseisen nach dem Siemens-Martin-Verfahren als Heizgas zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt.

Luftgas. Leitet man vorgewärmte Luft über weissglühende Kohlen, so bildet sich bei genügender Abhaltung der Wärmeausstrahlung im Wesentlichen Kohlenoxyd, welches mit viel Luftstickstoff (2½ Volumen Stickstoff auf 1 Volumen Kohlenoxyd) gemengt entweicht. Dieses brennbare Gas, welches freilich in der Praxis immer noch stark mit Kohlendioxyd verunreinigt erhalten wird, und nur einen niedrigen Heizwerth besitzt, wird als Luftgas bezeichnet.

Dowsongas. Da die Erzeugung des Kohlenoxyds aus Kohle mit einer gewissen Wärmeentwickelung verbunden ist, die bei der Fortleitung des erzeugten heissen Gases nutzlos verloren gehen würde, so kann man in sorgfältig construirten Apparaten, in denen die mit den Abgasen entweichende Wärme möglichst vollständig nach dem Gegenstromprincip zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt wird, die exothermische (mit Wärmeentwickelung verbundene) Luftgaserzeugung mit der endothermischen (mit Wärmeverbrauch verbundenen) Wassergaserzeugung ohne äussere Wärmezufuhr gleichzeitig ausführen. Ein solcher Apparat, in welchem Kohlen durch Luft und Wasserdampf gleichzeitig zersetzt werden, ist der Dowsonapparat. Das Dowsongas enthält neben

9 Procent Stickstoff und gegen 7 Procent Kohlendioxyd rund 25 Procent Kohlenoxyd, 19 Procent Wasserstoff und Spuren von Methan und Aethylen. Noch ärmer an Wasserstoff ist das **Generatorgas**, welches sich nach denselben Principien, aber in mehr ofenartigen Apparaten, bildet und, entsprechend seinem geringeren Heizwerthe, nicht zum weiteren Transport oder zum Betriebe von Gaskraftmaschinen bestimmt ist, sondern zum directen Verbrauch an Ort und Stelle (**Siemens**'sche Gasfeuerung). Es enthält rund 33 Procent Kohlenoxyd.

Generatorgas.

Siemens' Gasfeuerung.

Der Wasserstoff entsteht bei einigen technischen Processen als schwer verwerthbares Nebenproduct, z. B. bei der elektrolytischen Darstellung der Kalilauge und beim **Parkesiren** des Bleies, ist aber im Allgemeinen als Heizmaterial noch zu kostspielig (vergl. S. 127). Methoden zur technischen Darstellung von Wasserstoff in grossem Maassstabe lassen sich in der Weise durchführen, dass man aus dem Wassergas das Kohlenoxyd entfernt. Dies ist mit oder ohne Zuhülfenahme von Metallen (Eisen, Nickel) möglich; die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verfahren kommen im Grunde alle darauf hinaus, dass das Kohlenoxyd des Wassergases nach der Gleichung

Wasserstoff zu Heizzwecken.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

umgesetzt wird. Man erhält also schliesslich an Stelle eines Cubikmeters Wassergas einen Cubikmeter Wasserstoffgas und einen halben Cubikmeter Kohlendioxyd. Lässt man den Process continuirlich verlaufen, so muss man das Kohlendioxyd absorbiren (z. B. durch Kalk), was kostspielig ist, lässt man dagegen den Process unter Mitwirkung von Metallen, die durch Wasserdampf oxydirt, durch Wassergas oder Generatorgas wieder reducirt werden, discontinuirlich verlaufen, so kann man das Kohlendioxyd in die Luft entweichen lassen und das Wasserstoffgas direct in reinem Zustande auffangen.

Die Heizwerthe der verschiedenen Brennmaterialien sind, wie sich aus nachfolgenden Tabellen ergiebt, ganz ausserordentlich abweichende. Die **erste** Tabelle giebt an, wie viel Calorien pro Cubikmeter erzielt werden; hier stehen natürlich die specifisch schweren, festen Brennstoffe an besonders günstiger Stelle, und auch bei den Heizgasen tritt die Ueberlegenheit der fetten Gase gegenüber den mageren, des Aethylens gegenüber dem Methan klar hervor. Dieser Vergleich nach dem Volumen leidet aber offenbar an einer gewissen Einseitigkeit; das so ungemein leichte, aber wegen seiner grossen Moleculargeschwindigkeit auch sehr leicht transportirbare Wasserstoffgas steht hier zu Unrecht an schlechter Stelle. Bei dem Vergleich nach dem Gewicht (**zweite** Tabelle) nimmt es dafür die beste Stelle ein. Der hohe Heizwerth des Erdöls selbst im Vergleich mit **ganz reiner** Kohle (die ja in praxi als Brennmaterial nie vorliegt) erhellt aus beiden Zusammenstellungen; ebenso die grosse Ueberlegenheit des Leuchtgases und der übrigen Intensivheizgase über das Generatorgas und das Dowsongas.

Heizwerthe in grossen Calorien pro Cubikmeter.

	Gewicht bei 0° und Normaldruck in kg	Heizwerth pro cbm
Luftgas	1,25	900
Generatorgas	1,25	950
Dowsongas	0,96	1 300
Wasserstoff, zu Wasserdampf	0,08995	2 500
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	1,249	3 000
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	1,250	3 050
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	0,08995	3 000
Leuchtgas	0,3977	5 000
Grubengas	0,716	9 540
Acetylen	1,16	12,900
Aethylen	1,25	15 100
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	1570	3 830 000
Schwefel (rhombisch)	2070	4 600 000
Erdöl (Baku)	890	9 900 000
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	1570	12 770 000
Graphit, zu Kohlendioxyd	.2176	17 190 000

Heizwerthe in grossen Calorien pro Kilogramm.

Luftgas	718
Generatorgas	758
Dowsongas	1 693
Schwefel (rhombisch)	2 220
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	2 440
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	2 440
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	4 557
Graphit, zu Kohlendioxyd	7 900
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	8 140
Erdöl (Baku)	11 000
Acetylen	11 100
Aethylen	12 070
Leuchtgas	12 570
Grubengas	13 340
Wasserstoff, zu Wasserdampf	28 800
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	34 200

Kohlenstoff und Stickstoff.

an-
sserstoff.

Bei Gegenwart von Aetzalkalien vereinigt sich Kohlenstoff (und viele Kohlenstoffverbindungen) mit Stickstoff, namentlich wenn letzterer in Form von Ammoniak (oder als Natriumnitrit) zugeführt wird, zu

-anverbindungen, welche als die Salze einer eigenthümlichen -ure, der Cyanwasserstoffsäure HCN, aufzufassen sind. Diese -ure bildet sich unter dem Einflusse der elektrischen Entladung aus -iem Stickgas mit vielen Kohlenwasserstoffen, namentlich leicht mit -etylen:

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN.$$

Darstellung.

Man stellt die Cyanwasserstoffsäure dar durch Einwirkung von -üssig verdünnter Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz [Ferrocyan-lium, $K_4Fe(CN)_6$].

500 g grob gepulvertes Blutlaugensalz werden in einem gut ventilirten -aume mit einem Gemisch von 350 g concentrirter Schwefelsäure und 700 ccm -asser in einer Retorte mit Steigrohr und abwärts gerichtetem Kühler auf -m Gasofen destillirt. Mit dem Kühler sind zwei Woulff'sche Flaschen -ftdicht verbunden, welche in Eis stehen; die aus der letzten Flasche ent-eichenden Dämpfe leitet man in kaltes Wasser. Die sich in der Retorte -ldenden unlöslichen Rückstände veranlassen ein gelindes Stossen des Retorten-haltes; aber bei gleichmässiger, vorsichtiger Erwärmung ist eine Zer-ümmerung der Retorte nicht zu befürchten. Das Destillat ist sofort fast -ällig rein; braucht man absolut wasserfreien Cyanwasserstoff, so füllt man -hon vor der Destillation die erste der Woulff'schen Flaschen halb mit -rösem Chlorcalcium an und stellt sie zum Schluss in warmes Wasser, um -ren Inhalt in die zweite Flasche überzudestilliren. — Das Product ist nicht -n wasserfreien, sondern im verdünnten Zustande aufzubewahren; noch besser -ält sich die wässerige Blausäure, wenn man ihr auf je 100 ccm einen Tropfen -erdünnte Mineralsäure zusetzt.

Eigenschaften der Blausäure.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, welche wegen ihrer Be-iehungen zum Berlinerblau auch Blausäure genannt wird, ist eine -beraus flüchtige, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die auf der -aut ein Gefühl der Kälte erzeugt, wie verdunstender Aether, und an-ezündet mit violetter Flamme brennt. Der Siedepunkt liegt bei 27°; -n der Kältemischung erstarrt der Cyanwasserstoff und schmilzt bei -twa — 15°. Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (wässerige -lausäure). In chemischer Hinsicht zeigt der Cyanwasserstoff die grösste -ehnlichkeit mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit der Stickwasser-stoffsäure (S. 206) und der salpetrigen Säure (S. 191). Wie die beiden -etztgenannten Säuren, so ist auch die Blausäure eine nur sehr schwache -äure, die aber, wie alle Halogenwasserstoffsäuren und auch die sal-etrige Säure, grosse Neigung zeigt, in einer polymeren Form von sechs-ichem Moleculargewicht $H_6C_6N_6$ aufzutreten. Werden in dieser Formel -nige Wasserstoffatome durch ein mehrwerthiges Metall (Eisen, Kobalt) -setzt, so entstehen sehr beständige, starke Säuren, von denen nament-ch die eisenhaltigen sehr charakteristische Salze bilden (Blutlaugensalz, -erlinerblau).

Chemische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den reactionsfähigsten Substanzen und -ldet eine überaus grosse Zahl wichtiger Derivate, deren Beschreibung -r organischen Chemie angehört. Durch Addition von Sauerstoff liefert

sie die Cyansäure, HCNO, mit Schwefel die Rhodanwasserstoffsäure, HCNS, durch Wasserstoffentziehung bildet sie das Cyan oder Dicyan, NC—CN, ein farbloses Gas von aromatischem Geruche, welches sich aus dem im freien Zustande nicht beständigen Cyanrest —CN in derselben Weise durch Polymerisation bildet, wie z. B. das Chlorgas, Cl_2, aus 2 Atomen Chlor, oder das Stickstofftetroxyd, N_2O_4, aus zwei Salpetrigsäureresten NO_2 (S. 188).

Physiologische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den stärksten Giften. Sowohl die Dämpfe als auch die wässerige Lösung tödten kleine Thiere schon in sehr geringen Mengen sofort. Für Menschen beträgt die tödtliche Dosis der wasserfreien Blausäure 0,05 g, in einzelnen Fällen ist aber auch nach Einnahme von 1 g noch Wiederherstellung erfolgt. Die Hauptwirkung der Blausäure besteht in der Lähmung der Athmungsorgane; damit hängt auch die medicinische Verwendung sehr verdünnter Blausäurelösungen (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser) zur Beruhigung der krankhaft erregten oder entzündeten Athmungsorgane und die namentlich in Bergländern beliebte Verwendung sehr dünner, weingeistiger Blausäurelösungen als Genussmittel (Kirschwasser, Slibowitz) zusammen.

Diazomethan.

Eine andere, ebenfalls ausserordentlich reactionsfähige Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Wasserstoff ist das von Pechmann entdeckte Diazomethan, H_2CN_2, von welchem wir ein schwefelhaltiges Derivat, die Diazomethandisulfosäure, $N_2C(SO_3H)_2$ (S. 468), bereits als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 208) kennen gelernt haben. Das freie Diazomethan ist unter den Normalbedingungen luftförmig. Mit Salzsäure reagirt es schon in der Kälte sehr lebhaft unter Bildung von Stickgas und Chlormethyl (S. 469):

$$CH_2N_2 + HCl = CH_3Cl + N_2;$$

mit Carbonsäuren liefert es Ester des Methylalkohols.

Harnstoff.

Von den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind noch die Amide der Kohlensäure hervorzuheben. Werden in der Kohlensäure beide Hydroxyle durch die zweiwerthige Gruppe =NH, also durch Imid (S. 171) ersetzt, so erhalten wir die Verbindung CONH, das Imid der Kohlensäure ist somit gleich zusammengesetzt und anscheinend identisch mit der Cyansäure (siehe oben). Durch Addition von Ammoniak an Cyansäure, durch Abdampfen einer Lösung von Ammoniumcyanat, NH_4CNO, oder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Kohlensäure, $COCl_2$ (S. 470), erhält man dagegen eine Verbindung, in welcher beide Hydroxyle der Kohlensäure durch ein Amid $-NH_2$ ersetzt sind:

$$CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Kohlensäure — Harnstoff.

Diese Verbindung, welche ausserordentliche Wichtigkeit namentlich als Stoffwechselproduct des thierischen Organismus besitzt, wird als

arbamid oder Harnstoff bezeichnet. Der Harnstoff schmilzt bei 32° und ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich; er ist ine wohlcharakterisirte Base, von deren Salzen das Nitrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ein Mensch scheidet am Tage twa 30 g Harnstoff aus.

Carbaminsäure.

Wird in der Kohlensäure nur ein Hydroxyl durch Amid $-NH_2$ rsetzt, so erhalten wir eine einbasische Säure, die Carbaminsäure, $H_2N-COOH$, deren Ammoniaksalz im käuflichen Ammoniumcarbonat ls Beimengung vorkommt und aus Kohlendioxyd mit Ammoniakgas n der Kälte entsteht.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Synonyma: Kohlenstoffdisulfid, Schwefelalkohol, Carboneum sulfuratum.

Moleculargewicht CS_2 = 75,58. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,292 bei 0°. Schmelzpunkt — 113°, Siedepunkt + 46°. Dampfdichte (Luft = 1) 2,633 (berechnet 2,618). Procentische Zusammensetzung: 84,23 Procent Schwefel, 15,77 Procent Kohlenstoff.

Vorkommen.

Schwefelkohlenstoff findet sich in den Producten der trockenen Destillation der Steinkohle. Er bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf viele Kohlenstoffverbindungen und wird durch Einwirkung von Schwefeldampf auf rothglühende Kohle dargestellt.

Reindarstellung.

Der käufliche Schwefelkohlenstoff ist durch gelb gefärbte, übelriechende Verbindungen verunreinigt, von denen man ihn am besten durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauf folgende Rectification befreit.

Physikalische Eigenschaften.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,292, welche in ganz reinem Zustande aromatisch riecht und farblos ist, beim Aufbewahren aber leicht gelb wird und einen widerwärtigen Geruch annimmt. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur und schmilzt schon bei — 113° (Holborn und Wien). Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Schwefelkohlenstoff sehr rasch unter starker Verdunstungskälte, wobei sich an der feuchten Luft schneeartige Kryställchen bilden, in denen ein sehr zersetzliches Hydrat des Schwefelkohlenstoffs vorzuliegen scheint. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Aether und st ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Lässt man olche Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und dieser ist insofern

ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich rosenroth färbt. Bei grösserem Jodgehalt ist die Lösung violett- bis dunkelroth. Auch mehrere organische Stoffe löst er auf, so Campher, Harze, Oele u. a. m.

Chemisches Verhalten.

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff als Kohlensäureanhydrid betrachtet werden, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, und in der That, so wie sich die Kohlensäure, $CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, mit Metalloxyden zu den kohlensauren Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff: das Anhydrid der für sich nicht bekannten Sulfocarbonsäure, $CS\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$, mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter von Sulfosalzen zeigen. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauren Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als das Anhydrid der Sulfokohlensäure, und nennt seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfocarbonate.

Entzündlichkeit.

Schwefelkohlenstoff zeichnet sich durch seine ausserordentliche Entzündlichkeit aus; sein Dampf entflammt sich an der Luft bereits bei einer Temperatur von 150 bis 200°, ein Umstand, der das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff noch bedeutend gefährlicher erscheinen lässt, als dasjenige mit anderen niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten, wie z. B. Aether oder Benzin (Petroleumäther). Denn der Dampf des Schwefelkohlenstoffs bedarf zu seiner Entzündung keiner Flamme; sie wird bereits durch einen glimmenden Span oder eine brennende Cigarre mit Sicherheit hervorgerufen. Die Flamme des Schwefelkohlenstoffs ist blau und seine Verbrennungsproducte sind Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

$$CS_2 + 3\,O_2 \;=\; CO_2 + 2\,SO_2\,.$$

Dabei entwickelt sich eine sehr bedeutende Wärmemenge, welche noch etwas grösser ist, als die beim Verbrennen von schwarzer Kohle und festem Schwefel in den berechneten Gewichtsverhältnissen auftretende Calorienzahl; ein Beweis dafür, dass die Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus seinen Bestandtheilen unter Wärmebindung erfolgt. Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff und mit Luft sind explosiv, nicht dagegen ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit Stickoxyd, welches an der Luft unter Bildung von freiem Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd mit ruhiger, heller Flamme abbrennt (S. 194). Schwefelkohlenstoff hat stark reducirende Eigenschaften; Metalloxyde werden bei Glühhitze durch Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfide umgewandelt (Darstellung von Aluminiumsulfid), auch freie Metalle gehen unter solchen Bedingungen häufig in Sulfide über.

Der Schwefelkohlenstoffdampf besitzt anästhesirende und betäubende

igenschaften und bewirkt bei längerer Einwirkung selbst kleinerer engen ernsthafte Vergiftungserscheinungen, die sich namentlich auf ıs Nervensystem erstrecken. In schwereren Fällen werden Störungen s Sensoriums (Geruch, Geschmack, Gehör oder Sehvermögen) und ich vollkommenes Irresein beobachtet. Man erklärt diese Giftwirkung s durch die Lungen aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs durch die sende Wirkung, welche dieser Körper auf das Fett, die rothen Blutirperchen und das Nervenmark ausübt. Da der Schwefelkohlenstoff s Lösungsmittel in manchen technischen Betrieben Verwendung findet, ist hier sorgfältiger Verschluss der Apparate und gute Lüftung der ıbrikräume nicht nur im feuerpolizeilichen, sondern auch im sanitären iteresse geboten.

Physiologische Eigenschaften.

Verwendung.

Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 gelegentlich hüttentechscher Untersuchungen von Lampadius in Freiberg entdeckt, zunächst iner Flüchtigkeit wegen mit dem Weingeist verglichen und als Schwefellkohol bezeichnet, so lange seine Zusammensetzung noch nicht feststellt war.

Geschichtliches.

Der zwischen dem Kohlendioxyd und dem Kohlendisulfid (Schwefelohlenstoff) in der Mitte stehende Körper, das Kohlenoxysulfid, $COS = 59,63$, findet sich anscheinend in vielen Mineralquellen als irksamer Bestandtheil und bildet sich bei der Einwirkung von Kohlenxyd auf Schwefeldampf bei Glühhitze. Man stellt das Kohlenoxysulfid ewöhnlich aus Rhodankalium, $KCNS$, durch Einwirkung organischer ler anorganischer Säuren dar. Es bildet ein farbloses Gas von ıarakteristischem Geruche, welches 53,37 Procent Schwefel, 26,64 Pront Sauerstoff, 19,99 Procent Kohlenstoff enthält und die Dichte 2,105 erechnet 2,065) besitzt. Es verdichtet sich bei 0^0 unter einem Drucke ın $12^1/_2$ Atmosphären zu einer Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur starrt. Wasser absorbirt ungefähr sein gleiches Volumen Kohlenoxylfidgas. Die wässerige Lösung besitzt den eigenthümlichen Geruch s Gases und einen prickelnden Geschmack. Alkalien und namentlich ıch Ammoniak absorbiren es sofort unter Verschwinden des Geruchs, ährend Schwefelkohlenstoff von Ammoniak nur schwierig und langım absorbirt wird. Verdünnte Säuren entwickeln aus der alkalischen ösung Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoffgas.

Kohlenoxysulfid.

Eine sehr interessante schwefelhaltige Verbindung des Kohlenstoffs t die Amidomethandisulfosäure, $H_2N-CH(SO_3H)_2$, die sich beim Einägen von gepulvertem Cyankalium in eine wässerige Lösung von aliumdisulfit bildet und durch concentrirte Salzsäure aus dieser Lösung Form ihres schwer löslichen sauren Kaliumsalzes abgeschieden erden kann.

Amidomethandisulfosäure.

100 g 99procentiges Cyankalium werden gröblich zerstossen und eine Kaliumdisulfitlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer ösung von 150 g Aetzkali in 600 g Wasser mit Schwefeldioxyd darstellt ist. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in

Lösung gebracht hat, erwärmt man auf einem Wasserbade, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach einer halben Stunde alkalische Reaction annimmt. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch concentrirte Salzsäure das schwer lösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 150 g.

Diazomethandisulfosäure. Vermischt man das saure Kaliumsalz der Amidomethandisulfosäure (23 g) mit Wasser (34 ccm) und giebt eine 66 procentige Kaliumnitritlösung (15 g) hinzu, so geht das Salz in Lösung und aus der orangegelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Alkalischmachen mit Kalilauge gelbes diazomethandisulfosaures Kalium, $N_2C(SO_3K)_2 + H_2O$ ab (18 g). Dieses Salz ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 208).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Tetrachlorkohlenstoff. Kohlenstoff verbindet sich mit den Halogenen, mit Ausnahme des Fluors, nicht direct. Das Chlorid des Kohlenstoffs CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethan, Kohlenstofftetrachlorid) stellt man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart eines Chlorüberträgers (Antimontrichlorid) dar. Es bildet eine farblose, nach Rheinwein riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,63, die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, bei etwa — 25° schmilzt und bei 77° siedet. Den Namen Perchlormethan hat das Kohlenstofftetrachlorid erhalten, weil es das Endproduct der Einwirkung von Chlorgas auf Methan ist, die, namentlich im Sonnenlicht, sich nach der Gleichung

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

vollzieht. Dabei bilden sich aber noch drei Zwischenproducte, welche ausser Kohlenstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalten. Das Chlor bildet somit aus dem Methan vier verschiedene Substitutionsproducte, und analog verhalten sich die übrigen drei Halogene. Die Eigenschaften der so entstehenden 16 Verbindungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Verwendung der Halogenverbindungen des Kohlenstoffs. Der Tetrachlorkohlenstoff besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Fette und andere organische Substanzen aufzulösen und findet daher als Lösungsmittel und Fleckenreinigungsmittel Verwendung. Für letzteren Zweck eignen sich chlorkohlenstoffhaltige Mischungen ganz besonders, da der Chlorkohlenstoff im Gegensatz zu den meisten anderen leicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen vollkommen unverbrennbar ist und daher solchen Gemischen grosse Feuersicherheit verleiht. Ausserdem findet der Chlorkohlenstoff in der Farbenindustrie zur organischen

e der Substitutionsproducte des Methans mit ein bis vier Atomen Halogen.

methyl:	*Brommethyl:*	*Jodmethyl:*	*Fluormethyl:*
p. — 22°	+ 4½°	+ 44°	Gas; kritischer Punkt + 45°
nchlorid:	*Methylenbromid:*	*Methylenjodid:*	*Methylenfluorid:*
p. + 42°	Siedep. + 99°	Siedep. 180°	Gas.
roform:	*Bromoform:*	*Jodoform:*	*Fluoroform:*
zp. — 83° + 62°	Schmelzp. — 9° Siedep. + 151°	Schmelzp. + 119° nicht ohne Zersetzung flüchtig	Gas
hlenstoff:	*Bromkohlenstoff:*	*Jodkohlenstoff:*	*Fluorkohlenstoff:*
zp. — 25° + 77°	Schmelzp. + 93° Siedep. + 189°	nicht schmelzbar nicht destillirbar	Gas Siedep. — 15°

e Verwendung; ähnlichen Zwecken dient namentlich das Brom- und Jodmethyl. Anästhetische und schlafbringende Eigen-, die ja auch in gewissem Maasse den anorganischen Chloriden ıen (vgl. S. 322), sind besonders bei den Methanderivaten mit der Anzahl von Chloratomen ausgeprägt. Das Chlormethyl, sich in Folge seines niederen Siedepunktes und seiner beträcht- 'erdunstungskälte besonders als Localanästheticum eignet, wird ım Zwecke technisch durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ıung von Chlorzink in Methylalkohol dargestellt (ebenso Chlor- ıus Aethylalkohol oder Weingeist); das Chloroform bereitet rch Destillation von verdünntem Weingeist mit Chlorkalk. Die logenverbindungen des Kohlenstoffs eigenen antiseptischen gen treten besonders beim Jodoform hervor, welches sich Einwirkung von Alkali auf Jod bei Gegenwart organischer Sub- bildet und durch Elektrolyse einer Jodkaliumlösung bei Gegen- n Alkohol oder Aceton dargestellt wird. Der Fluorkohlen- CF_4, hat insofern ein gewisses Interesse, als er das einzige derivat des Kohlenstoffs ist, welches durch directe Vereinigung ıponenten erhalten werden kann. Nach Moissan bildet sich hlenstoff technisch in grossen Massen als gasförmiges Neben- bei der Aluminiumdarstellung.

Phosgen.

t Wasser zersetzt sich der Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam r Gleichung

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff; bei Gegenwart von Alk oder bei hoher Temperatur verläuft diese Umsetzung rascher. Zwischenproduct bildet sich dabei durch Einwirkung von nur ei Molecül Wasser

$$CCl_4 + H_2O = COCl_2 + 2\,HCl$$

das Chlorid der Kohlensäure, $COCl_2$, ein überaus reactionsfä Körper, der sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen vor wei Umwandlung bewahren lässt. Man stellt ihn dar durch Einwirl von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff:

$$\underset{\text{Chlorkohlenstoff}}{CCl_4} + 2\,SO_3 = \underset{\text{Phosgen}}{COCl_2} + \underset{\text{Pyrosulfurylchlorid}}{S_2O_5Cl_2}$$

Darstellung des Phosgens.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben *K* 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt aus einem Tropftrichter *T* mit zur Spitze ausgezogenem Halse 120

Fig. 201.



Apparat zur Darstellung von Phosgen.
K Kolben mit CCl_4; *T* Tropftrichter mit Schwefeltrioxyd; *W* Waschflasche mit Sch säure; *H* Hoffmann'sche Vorlage zur Condensation des Phosgens.

80procentige rauchende Schwefelsäure in der durch beistehende Zeich (s. Figur 201) erläuterten Weise so zugegeben, dass jeder Tropfen de

·drids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden impfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in s Siedegefäss herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen ird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche *W* mit wenig[1]) conntrirter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid ıd Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung ngebenen Hofmann'schen Vorlage *H* (S. 275 und 483) verdichtet. Die 'aschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man sie zweckmässig in ein echerglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas ı Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummihlauchstücke her.

Das Phosgen verdichtet sich nach diesem Verfahren sehr leicht, da es it keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Die Ausbeute an rohem Kohlenychlorid entspricht 90 Procent der Theorie. Man rectificirt das Destillat, lem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen chmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung ıdensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das ıe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rectification zurück.

Kohlenoxychlorid entsteht auch durch Oxydation des Chloroforms d wird technisch so gewonnen, dass man ein Gemisch von Chlorgas d Kohlenoxydgas dem directen Sonnenlichte aussetzt. Von dieser dungsweise stammt der Name Phosgen (vom griechischen φῶς, os, das Licht, und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge); zur Nachahmung Laboratorium eignet sich diese Bereitungsweise nicht, da reines ·hlenoxyd zu kostspielig herzustellen ist und das aus glühenden ·hlen gewonnene Kohlenoxyd leicht Wasserstoff oder Kohlenwasser·ffe mit sich führt, die bei der Belichtung mit Chlorgas zu sehr ftigen Explosionen führen können.

Eigenschaften des Phosgens.

Das Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Kohlenoxychlorid, Dichlorsthanal) bildet eine wasserhelle, bei + 8° siedende Flüssigkeit, die bei das specifische Gewicht 1,432 besitzt. Bei Zimmertemperatur ist s Chlorkohlenoxyd also luftförmig; das Gas besitzt einen sehr durchingenden, unangenehm erstickenden Geruch; von heissem Wasser rd es rasch in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt. Es ist sehr cht löslich in Eisessig, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen. stalle, z. B. Kalium, Zink, Zinn, Arsen, Antimon entziehen bei herer Temperatur dem Chlorkohlenoxyd sein Chlor; bei niederer mperatur wird das Phosgen durch Antimon nicht verändert und sst sich daher durch Antimonpulver von beigemengtem Chlor befreien.

Chemische Technik und Experimente.

Gasabsorbirende und entfärbende Kraft der Holzkohle.

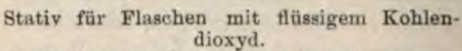
Um die gasabsorbirende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, llt man einen Glascylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt erauf mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie

[1]) Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparate erzeugen und s Zufliessen des Anhydrids dadurch verhindern.

rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen, und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumverminderung des Gases eintritt.

Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rothwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug gekocht und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Fig. 202.



Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd.

K Cylinder für Kohlendioxyd, *s* und *s'* Schrauben, *a a* horizontale Achse, *v* Ventil, *r* Ventilrad.

Darstellung von Kohlendioxydgas.

Die Darstellung des Kohlendioxydgases geschieht im Kipp'schen Apparate (S. 130 und 297) aus Marmor und verdünnter Salzsäure (1 : 1). Wenn man das Kohlendioxydgas ganz rein haben will, so muss man die ersten sich entwickelnden Partien in die Luft entweichen lassen.

Experimente mit flüssigem und festem Kohlendioxyd.

Ausserordentlich glänzende Experimente lassen sich mit dem flüssigen Kohlendioxyd anstellen, welches unter dem Namen „flüssige Kohlensäure" jetzt in Folge seiner Verwendung beim Bierausschank überall leicht zu haben ist. Man befestigt eine der käuflichen eisernen Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd in einem eisernen Stativ (Figur 202), in welchem es durch die Schraube *s* festgehalten wird, während eine zweite Schraube *s'* es gestattet, den um die horizontale Achse *a a* drehbaren Cylinder *K* in jeder Stellung festzuhalten. So lange das Ventil *v*, wie auf unserer Zeichnung, nach oben gerichtet ist, entströmt beim Aufdrehen des Ventilrades *r* nur gasförmiges Kohlendioxyd; anders dagegen, sobald man den Cylinder *K* in umgekehrter Stellung fixirt, so dass das flüssige Kohlendioxyd direct auf dem Ventilverschlusse aufliegt. In diesem Falle strömt das Kohlendioxyd in flüssiger Form aus und wird unter gewöhnlichem Drucke durch die Verdunstungskälte sofort fest. Es gelingt sehr leicht, das feste Kohlendioxyd kilogrammweise zu sammeln, wenn man es nur vermeidet, den von Natterer zu diesem Zwecke angegebenen, höchst ungeeigneten Apparat aus Messingmetall zu verwenden. Gerade mit Metallen darf man das feste Kohlendioxyd durchaus nicht in Berührung bringen, wenn man es in festem Zustande bewahren will; man muss vielmehr möglichst schlechte Wärmeleiter anwenden. Man schraubt bei *v* ein hölzernes Mundstück an und bindet um dieses die Oeffnung eines Sackes aus grobem Wollstoff von etwa 30 cm Länge und 25 cm Breite fest.

net man jetzt das Ventil, so füllt sich der Sack in wenigen Minuten mit
ieeartigem Kohlendioxyd, welches direct zur Herstellung von Kälte-
hungen geeignet ist. Will man das feste Kohlendioxyd dagegen einige
iden aufbewahren, so presst man es unter einer Schraubenpresse zu
ndern oder Scheiben zusammen, welche sich, in ein wollenes Tuch ein-
ickelt, unter gewöhnlichem Drucke recht gut halten.

Darstellung eisförmigen Kohlendioxyds.

Figur 203 zeigt einen Stempel S aus hartem Holz, wie er sich zum
ssen von Kohlendioxyd eignet. Der Stempel S hat eine Länge von 8,5 cm
einen Durchmesser von 4,5 cm; am oberen Ende, welches mit Kohlen-

Fig. 203.



Stempel S zum Pressen von festem Kohlendioxyd.
S Stempel aus hartem Holz, e Fassung aus Schmiedeeisen, v cylindrische Verlängerung mit kleinerem Durchmesser; u runde Holzunterlage.

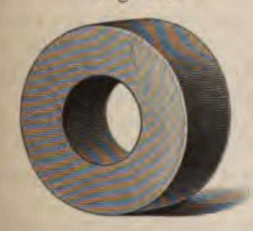
Fig. 204.



Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd.
F Form aus hartem Holz, E Eisenring, K polirte Metallkugel für die Versuche mit festem Kohlendioxyd.

xyd nicht in Berührung kommt, ist er mit einer festen eisernen Fassung e
sehen, um dem starken Drucke der Schraubenpresse besser widerstehen
können. Die hölzerne Form F, welche der Haltbarkeit wegen mit einem
rken Eisenringe E umschmiedet ist (Figur 204), wird auf die runde Holz-
terlage u (Figur 203) aufgesetzt und mit schneeförmigem Kohlendioxyd

Fig. 205.



Rahmen von Holz als Unterlage zum Herausdrücken der Scheiben von festem Kohlendioxyd.

Fig. 206.



Flache Schale aus festem Kohlendioxyd, gefüllt mit Quecksilberkrystallen.

glichst schnell angefüllt, was mit den Händen oder auch unter Zuhülfe-
ime von Löffeln aus Holz oder Horn geschehen kann. Dann setzt man
genau in die Form F passenden Stempel S mit seiner Hirnseite v auf
Form auf und presst unter einer kräftigen Schraubenpresse, bis das
neeförmige Kohlendioxyd zu einem harten, eisähnlichen, flachen Cylinder
ammengedrückt ist. Diese flachen Scheiben von festem Kohlendioxyd
sen sich nicht ohne Weiteres aus der Form entfernen; man setzt am

[illegible] die Form F auf einen hölzernen Rahmen (Figur 205 a. v. S.), der äusserlich die gleichen Dimensionen, aber eine etwas weitere Bohrung (von 5,2 cm Durchmesser) besitzt und drückt jetzt mit der Schraubenpresse langsam den Stempel S weiter hinein, bis der Cylinder von Kohlendioxydeis herausfällt. Mit solchen Cylindern lassen sich nun eine Reihe von Experimenten anstellen, von denen die wichtigsten folgende sind: 1. Eisförmiges Kohlendioxyd ist schwerer als Wasser. Man wirft ein Bruchstück von eisförmigem Kohlendioxyd in einen Cylinder mit Wasser: im Gegensatz zu dem schneeförmigen Dioxyd sinkt das Stück sofort unter und entwickelt einen gleichmässigen Strom von Gas; zugesetzte Lackmuslösung wird schwach geröthet, aus Barytwasser fällt Baryumcarbonat. 2. Bei Berührung mit einem guten Wärmeleiter entwickelt das Kohlendioxydeis äusserst stürmisch Gas. Man setzt eine grosse polirte Metallkugel aus Messing oder Stahl (K auf Figur 185) auf eine Scheibe von Kohlendioxydeis: das unter starkem Drucke entwickelte Kohlendioxydgas überwindet den Widerstand, welchen die polirte Kugeloberfläche dem Entweichen darbietet, rhythmisch und erzeugt dadurch einen mächtigen, tiefen, weit vernehmbaren Ton. Bald wird die Kugel sehr kalt und der Ton lässt nach; durch Anfassen der Kugel mit der Hand wird ihr genügend Wärme zugeführt, um das Experiment wiederholen zu können. Zum Gelingen dieses Versuches ist es nothwendig, dass die Metallkugel sehr sorgfältig polirt und nicht zu klein ist (etwa 2 cm im Durchmesser). 3. Das aus dem Kohlendioxydeis entwickelte Gas steht unter starkem Drucke. Drückt man eine körperwarme Taschenmesserklinge oder einen blanken Schlüssel fest auf ein Stück festes Kohlendioxyd, so entstehen äusserst schrille, laute Töne. 4. Die Temperatur des festen Kohlendioxyds liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes des Quecksilbers. Zur Ausführung dieses Versuches ist dem Stempel S die eigenthümliche Form gegeben, welche Figur 203 zeigt; er besitzt eine 3 mm hohe Verlängerung v, welche den kleineren Durchmesser 3,4 cm besitzt. Dadurch wird bewirkt, dass die aus dem Kohlendioxydschnee gepressten Scheiben eine randartige Erhöhung erhalten und somit kleine Schalen darstellen, welche mit Quecksilber gefüllt werden können. Man lässt das Quecksilber etwa eine Minute darin verweilen, bis die vibrirende Bewegung am Rande der Flüssigkeit aufgehört hat, und giesst dann schnell das flüssig gebliebene Quecksilber ab. Die Kohlendioxydschale zeigt sich dann erfüllt mit prächtig glänzenden Quecksilberkrystallen, welche ganz haltbar sind (Figur 206 a. v. S.). Damit sie nicht durch Bereifen mit Wasserdampf unansehnlich werden, bedeckt man das Kohlendioxydschälchen sogleich mit einem passenden Uhrglase und kann das Präparat dann auf einem Porcellanteller bequem in einem grösseren Auditorium circuliren lassen.

Folgende Versuche sind geeignet, die chemischen Eigenschaften des Kohlendioxyds zu veranschaulichen.

1. Lackmustinctur, mit Kohlendioxyd geschüttelt, wird weinroth gefärbt, in Folge Bildung von Kohlensäure, H_2CO_3.

2. Das Kohlendioxyd unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen erlischt.

3. Das bedeutende Volumgewicht des Kohlendioxyds und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich folgendermaassen veranschaulichen.

Wegen seines bedeutenden Volumgewichtes lässt sich das Kohlendioxyd in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittelst einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Figur 207. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt und

die Kohlensäure nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dass man ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt, fort, bald aber erlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, wie die Kohlensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon erlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, da dann der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

Fig. 207.



Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.

Man kann das so in einem Cylinder gesammelte Kohlendioxyd aus einem Gefässe in ein anderes Gefäss übergiessen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit (Figur 208). Dass die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass nun ein in den vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen erlöschen wird.

Fig. 208.



Umgiessen von Kohlendioxyd.

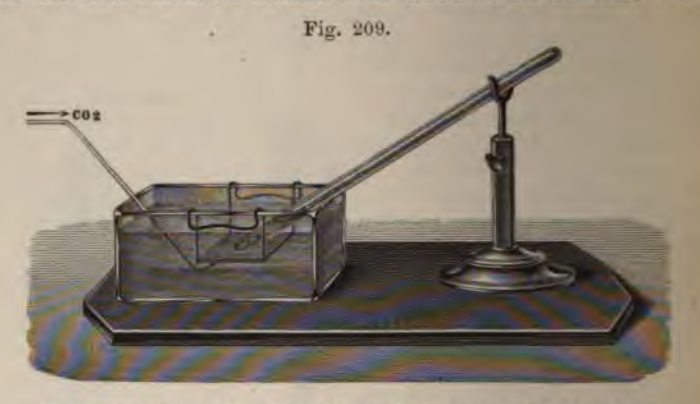
Man kann ferner eine an der Luft brennende Kerze dadurch auslöschen, dass man Kohlensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen möglichst grossen, weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlendioxyd und giesst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf eine brennende, darunter gestellte Kerze. Sie erlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Bringt man ein Becherglas auf der Wage genau ins Gleichgewicht, und giesst nun Kohlendioxydgas in das Becherglas, so sinkt die Wagschale.

4. Um die Eigenschaft des Kohlendioxyds, Kalkwasser zu trüben, anschaulich zu machen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlendioxyd. Es erfolgt sogleich

Trübung und Niederschlag. Fährt man aber mit dem Einleiten des Kohlendioxyds länger fort, so löst sich, indem sich doppeltkohlensaures Calcium bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Kalkwasser überzieht sich an der Luft bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, wodurch

Fig. 209.



Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalilauge.

das Vorkommen des Kohlendioxyds in der atmosphärischen Luft erwiesen ist; wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausathmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich

Fig. 210.



Kohlenstoff aus Kohlendioxyd.

stark getrübt, und schon nach wenigen Athemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das Vorhandensein der Kohlensäure in der Exspirationsluft ergiebt.

5. Dass bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man dadurch, dass man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche einige Zeit brennen

lässt, und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Verbrennung des Diamanten.

6. Um einen **Diamanten** im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem einen Ende eines Stückes eines thönernen Pfeifenstiels, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisendrahte befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Knallgasgebläse oder mittelst der **Mitscherlich**'schen Lampe zum lebhaften Glühen, und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser nachweisen.

7. Dass das Kohlendioxyd von Wasser absorbirt wird, lässt sich dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Figur 209, Kohlendioxyd in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen. Färbt man das Wasser mit Lackmus, so sieht man bald die blaue Färbung in Weinroth übergehen und damit die Absorptionsfähigkeit für das Gas aufhören. Taucht man nun das mit Kohlendioxyd gefüllte Rohr in Kalilauge, so verschwindet das Gas sehr schnell und vollständig.

Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittelst Magnesium.

8. Um die Bildung von **Kohlenstoff aus Kohlendioxyd** mittelst **Magnesium** zu zeigen, wird in einem **Kipp**'schen Apparate oder in der **Woulff**'schen Flasche (Figur 210) Kohlendioxyd entwickelt, welches in der sich anschliessenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird. In die an letztere luftdicht angepasste Kugelröhre bringt man etwas pulverförmiges Magnesium, verdrängt im ganzen Apparate die Luft durch Kohlen-

Fig. 211.



Acetylen aus Leuchtgas.

dioxyd und erhitzt hierauf die Kugel mittelst eines Bunsenbrenners. Bei beginnender Rothgluth findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Magnesium verbrennt auf Kosten des im Kohlendioxyd enthaltenen Sauerstoffs. Um diesen Versuch noch überzeugender zu gestalten, schliesst man den Zutritt der atmosphärischen Luft am besten vollständig ab, indem man an das andere Ende der Kugelröhre ein abwärts gerichtetes Glasrohr an-

schliesst, das in Quecksilber taucht. Wenn der Kohlendioxydstrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er durch das brennende Magnesium so vollständig aufgebraucht, dass das Quecksilber sofort in dem Rohre in die Höhe steigt. In dem Kugelrohre bildet sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff mit Magnesia, mit einem dünnen Hauch von weisser Magnesia bedeckt, da an der Oberfläche der abgeschiedene Kohlenstoff unter der weiteren Einwirkung von Kohlendioxyd wieder in Form von Kohlenoxyd vergast wird.

Acetylen aus Leuchtgas.

Die **Bildung** des Acetylens bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases zeigt folgender Versuch (Figur 211 a. v. S.). Bei einem Bunsenbrenner, der mit zurückgeschlagener Flamme, d. h. an den unteren Luftzuführungsöffnungen brennt, beobachtet man einen eigenthümlichen, dem Acetylen zukommenden Geruch. Leitet man die Producte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases durch das Trichterrohr in die Flaschen *a* und *b*, die mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und von Chlorsilber gefüllt sind, so schlägt sich hier Acetylenkupfer und Acetylensilber nieder.

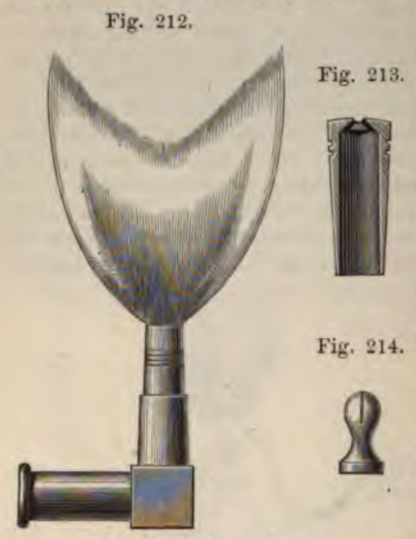


Fig. 212. Fig. 213. Fig. 214.

Schwalbenschwanzbrenner.

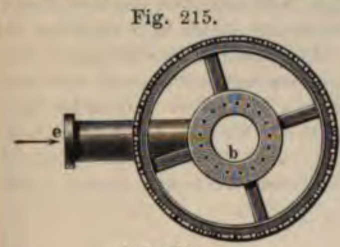
Versuche zur Theorie der Flamme.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flamme bedingenden Momente lässt man Wasserstoffgas, Leuchtgas, Oelgas und Acetylengas aus Schwalbenschwanzbrennern (Figuren 212 bis 214), aus Zweilochbrennern oder aus Argandbrennern (Figur 215 und 216) neben einander brennen. Das Acetylen giebt eine blendend weisse Flamme von ausserordentlicher Lichtintensität, die anderen Gase geben stufenweise Flammen von schwächerer Leuchtkraft bis herab zu dem Wasserstoffgase, dessen Flamme kaum sichtbar ist, da ihr trotz grosser Wärmeintensität gar keine Leuchtkraft zukommt. Es lässt sich leicht zeigen, dass gerade mit der steigenden Lichtproduction der Flammen eine Abnahme der Wärmeproduction verbunden ist: bei der intensiv leuchtenden Acetylenflamme ist die Ausgabe an Lichtenergie so erheblich, dass die Flamme, verglichen mit den anderen Flammen, eine niedere Temperatur besitzt; man kann den Finger ziemlich langsam durch die Acetylenflamme hindurchführen, ohne sich zu verbrennen. Eine besondere Aufmerksamkeit ist bei diesen Versuchen der richtigen Auswahl der Brenner zuzuwenden. Oelgas muss man seines höheren Kohlenstoffgehaltes wegen aus schmaleren Schnittbrennern und aus feineren Lochbrennern ausströmen lassen, als gewöhnliches Leuchtgas. Bei dem Acetylen müssen die Brenner ganz ausserordentlich fein geschnitten oder gebohrt sein und das Gas muss unter stärkerem Drucke ausströmen als Leuchtgas. Zu Demonstrationszwecken sind für das Acetylen sehr kleine Zweilochbrenner zweckmässig, welche in der Stunde nur 5 bis 10 Liter Gas verbrauchen ($^1/_4$ Cubikfussbrenner). Die Leuchtkraft ist die fünfzehnfache gewöhnlichen Leuchtgases, bei Anwendung sehr kleiner Brenner noch höher. Man rechnet bei einer Flamme, welche in der Stunde 150 Liter Gas verbraucht:

bei Leuchtgas	. . . .	16 Normalkerzen,
„ Oelgas	. . . .	64 „
„ Acetylengas	. . . .	240 „

ımen von geringer Leuchtkraft führe man durch ein T-Stück ein Acetylengas zu und zeige die starke Zunahme der Leuchtkraft. Um ıe Wärmeenergie zu zeigen, welche auftritt, wenn das Acetylen mit leuchtender Flamme brennt, richte man einen kleinen Bunsen-r oder besser einen Dessauerbrenner (S. 453) mit feiner Gasausströmungs-

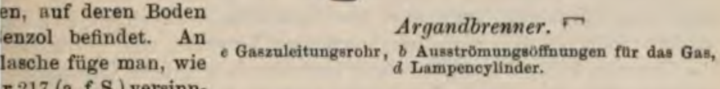
Fig. 215.



Argandbrenner.

Fig. 216.





Argandbrenner.

e Gaszuleitungsrohr, b Ausströmungsöffnungen für das Gas, d Lampencylinder.

; (10 bis 27 Liter Gas pro Stunde) für ıngas her. Bei genügender Luftzufuhr er-ın eine nichtleuchtende, sehr heisse Flamme, sich für Auerlicht eignet.

Carburiren des Leuchtgases.

eim Carburiren des Leuchtgases t man an Stelle des Acetylens dessen Poly-tionsproducte, in erster Linie das Benzol ·iacetylen, C_6H_6). Um die Wichtigkeit des ı für die Leuchtkraft ıflammen zu demon- entwickele man aus Kipp'schen Appa-ler auch einfach aus Woulff'schen Fla-ısserstoffgas und lasse durch eine Flasche en, auf deren Boden enzol befindet. An lasche füge man, wie r 217 (a. f. S.) versinn-lie Ausströmungsröhre, eine bajonnetförmig gebogene und in eine feine ıg endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle ıhärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es, da flüchtigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, ınder, weisser Flamme, und hält man eine kalte Porcellanplatte in die ıe, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Russ nieder. Für das ın dieses Versuches ist es wesentlich, dass die Röhre, welche den ·stoffentwickelungsapparat mit der das Benzol enthaltenden Flasche let, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen rochenen Gasstrom giebt, und sich dann das ausströmende Gas nicht ır gleichmässigen Flamme entzünden lässt. Statt das Benzol als solches Flasche zu bringen, kann man besser mit Benzol getränkte Baumwolle Flasche geben.

In etwas anderer Form dient dem gleichen Zwecke der in Figur 218 und der in Figur 219 abgebildete Apparat. In beiden Fällen haben wir das Bild einer Carburirungsvorrichtung vor uns. In Figur 218 tropft das Benzol aus dem Scheidetrichter in das von Wasserstoff durchströmte Kugelrohr und wird dann sofort von dem Wasserstoff aufgenommen, was sich an dem Leuchtendwerden der Wasserstoffflamme bemerkbar macht. Die durch Figur 219 erläuterte Einrichtung hat den weiteren Vortheil, dass man das bei *g* ausströmende Wasserstoffgas abwechselnd mit leuchtender und auch wieder mit nichtleuchtender Flamme brennen lassen kann, je nachdem man das Gas durch Oeffnen des Hahnes *e* durch die mit Benzol getränkte Watte in *b* streichen lässt, oder durch Oeffnen des Hahnes *d* durch das leere Rohr *a*. Das Hütchen *c* hat nur den Zweck, das Hineinfallen von Benzoltropfen in das Hahnrohr *e* zu verhindern.

Um zu zeigen, dass auch ein fein vertheilter glühender Körper eine Flamme leuchtend macht, giebt man in die Flasche des Apparates Figur 217 statt Benzol etwas Chromylchlorid, eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromyl-

Fig. 217.



Die Wasserstoffflamme wird durch Benzoldampf leuchtend.

chlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden, grünlichweissen Flamme, in der fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dass dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man, wie im vorigen Versuche, eine Porcellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu enge zu machen.

Um die Thatsache zu demonstriren, dass die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, genügt es, in Ermangelung eines Maugham-Gebläses (S. 137), ein sogenanntes Gaslöthrohr mit seinem Mundende mit einem Sauerstoffgasometer, mit seiner seitwärts angebrachten Röhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Oeffnet man den Gashahn und zündet das aus der Löthrohrspitze ausströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme, lässt man nun aber durch Oeffnung des Hahnes des Sauerstoffgasometers vorsichtig Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei umsichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weisse Flamme.

Ueber die Structur der Flamme geben nachstehende Versuche Aufuss:

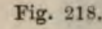
Versuche zur Erläuterung der Structur der Flamme.

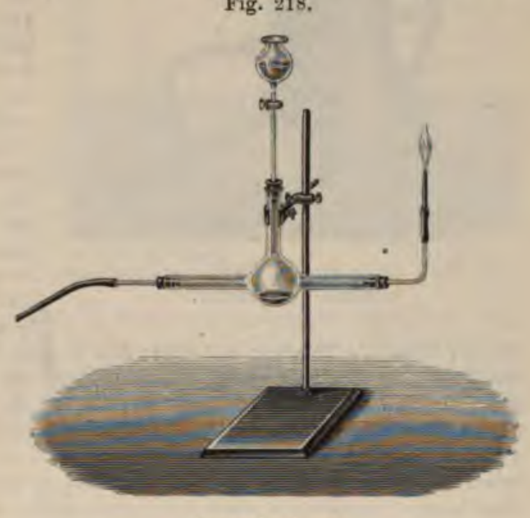
Auf das Drahtnetz einer Gaslampe von der in Fig. 220 (a. f. S.) abgebildeten m, wie dieselbe früher in chemischen Laboratorien vielfach üblich war, man eine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schiesspulver befindet, öffnet den Hahn und entzündet nach einigen Secunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb desselben, allein das Schiesspulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, bis die Verbrennungszone der Flamme mit dem Schiesspulver in Berührung kommt, so entzündet sich das Pulver, und das Papier verbrennt natürlich auch.

ig. 219.

g b c e f

sserstoffgas brennt abchselnd mit leuchtender l mit nichtleuchtender Flamme.


Fig. 218.



Gascarburirung.

Noch eleganter verfährt man in nachstehender Weise: Auf den Glasschornstein einer Argandbrenner-Gaslampe, bei welcher der Luftzutritt von unten möglichst abgeschlossen ist, legt man ein Stück Straminpapier, und auf dieses, in die Mitte desselben, etwas Schiesspulver und sechs Phosphorzündhölzchen, deren Köpfchen das Pulver berühren, deren Hölzchen aber über den Rand des Gasschornsteins hinausragen. Wenn man das Gas einige Secunden ausströmen lässt, so kann es von oben herab entzündet werden, ohne dass sich die Entzündung dem Pulver und den Streichzündhölzn mittheilt, während das Papier und die Stiele bis an den Rand der Flamme rennen, und somit eine kreisrunde Scheibe des Papiers, welche unversehrt ibt, den horizontalen Durchschnitt der Flamme erläutert. Abdrehen des

Hahnes bewirkt schliesslich auch hier die Entzündung. Befestigt man auf dem Straminpapier einen gewöhnlichen weissen Carton, und zwar in der Art, dass seine Ebene rechtwinklig zu der des Straminpapiers steht, so erhält man, wenn das durch die Oeffnungen des Straminpapiers strömende Gas entzündet wird, in dem unversehrt bleibenden Theile des Cartons einen verticalen Durchschnitt der Flamme (A. W. Hofmann).

Experimente mit Schwefelkohlenstoff.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgase beschrieben (S. 194). Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Literflasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst hierauf die Flasche mit dem Stopfen, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Span an einem Stocke, öffnet die Flasche, und führt den brennenden Span in die Mündung derselben. Die Explosion erfolgt augenblicklich und ist gewöhnlich so heftig, dass das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird. Dieser Versuch ist daher nur mit grosser Vorsicht anzustellen.

Fig. 220.



Die Mitte einer grossen Gasflamme besitzt niedere Temperatur.

Die Bildung des starren Schwefelkohlenstoffhydrats zeigt man, indem man etwa 50 ccm Schwefelkohlenstoff in ein dünnwandiges Glaskölbchen bringt, dasselbe auf einen Strohkranz stellt, ein weites, mit dem Tretblasebalg des Glasblasetisches in luftdichter Verbindung stehendes Glasrohr gerade nur unter die Flüssigkeit taucht, und nun einen starken und raschen Luftstrom durch dieselbe treibt. Nach kurzer Zeit schlägt sich an der Innenwand des Gefässes und am Glasrohre das Hydrat als schneeige Masse nieder, die, wenn das Glasrohr nicht weit genug gewählt ist, dasselbe verstopfen kann. Bald verdichten sich auch an der Oberfläche der Flüssigkeit blumenkohlartige, weisse Massen, dabei sinkt die Temperatur auf — 17° bis — 18°.

Darstellung des Kohlenoxysulfids.

Zur Darstellung des Kohlenoxysulfids trägt man in ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, dass die Masse noch flüssig bleibt. Die Gasentwickelung beginnt sofort und kann durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des das Gemisch enthaltenden Glaskolbens regulirt werden. Letzterer steht in luftdichter Verbindung mit drei U-Röhren, von welchen die erste mit Baumwolle gefüllt ist, die vorher mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben wurde, während sich in der zweiten Stückchen nicht vulcanisirten Kautschuks befinden; die dritte ist eine Chlorcalciumröhre. Die erste Röhre dient zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Blausäure, die zweite zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs, die dritte, um das nun reine Gas zu trocknen. Es wird dann über Quecksilber aufgefangen.

Für die Aufbewahrung des Chlormethyls, des Phosgens und des Fluor-nstoffs haben die schon beim Schwefeldioxyd (S. 275) besprochenen rate zur Condensirung von Gasen, deren Verdichtungspunkt nicht allzu unter 0° liegt, so grosse Wichtigkeit, dass in den Figuren 221 bis 223

Aufbewahrung niedrig siedender Flüssigkeiten.

Fig. 221.



chmelzrohr mit etztem dünneren Rohr.

Fig. 222.



Einschmelzflaschen für verflüssigte Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten.

Fig. 223.



Hofmann'sche Vorlage.

einige Formen solcher Apparate dargestellt werden. Die Hofmann'sche ge (Figur 223) eignet sich besonders zur Condensirung und zur fractio- Destillation niedrig siedender Flüssigkeiten; zur Aufbewahrung solcher nzen verwendet man Einschmelzrohre (Figur 221), wenn sie in geringer, melzflaschen (Figur 222), wenn sie in grösserer Menge vorliegen.

Silicium.

Synonyma: Silicon, Kiesel.

Zeichen Si. Atomgewicht Si = 28,18. Specifisches Gewicht (Wasser 2,49. Vierwerthig.

Das Silicium gehört zu den verbreitetsten irdischen Stoffen; seine stoffverbindung bildet den Hauptbestandtheil der Urgesteine und tlicher Felsarten. Dem Gewichte nach besteht daher mehr als iertel unserer ganzen Erdrinde aus Silicium (S. 56).

Vorkommen.

Silicium bildet sich bei dem Hochofenprocesse durch Reduction säurehaltiger Erze, und bildet daher einen Bestandtheil des Roh-. Zur Darstellung reinen Siliciums verwendet man aber zur tion nicht Kohle, welche erst bei ausserordentlich hoher Temr reducirend auf Quarz einwirkt, sondern Metalle, wie Magnesium, nium, Kalium, Natrium. Diese Leichtmetalle scheiden das Silicium l aus seinem Oxyd, als aus seinen Halogenverbindungen ab:

Bildung.

$$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO\,;$$
$$3\,SiCl_4 + 4\,Al = 3\,Si + 4\,AlCl_3\,.$$

Darstellung.

Zur Darstellung des Siliciums dient die Reduction von Quarz mit Magnesium (siehe unten); zur Reinigung krystallisirt man das Silicium aus geschmolzenem Zink um.

Eigenschaften.

Das Silicium kann in zwei allotropen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

Krystallisirtes Silicium.

1. Krystallisirtes Silicium. Grössere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen Graphit und dem Hochofengraphit, oder lange, sechsseitige, eisengraue, im reflectirten Lichte röthliche und wie Eisenglanz irisirende Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern sind, und fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver geben.

Das krystallisirte Silicium ist härter als Glas, zeigt das specifische Gewicht 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissgluth schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlensaurem Kalium zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Siliciumdioxyd. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemische von Salpetersäure und Flusssäure, sowie beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Auch im geschmolzenen Aluminium und geschmolzenen Zink ist es löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in Krystallen ab. In trockenem Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu flüssigem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Siliciumdioxyd über. Freies Fluor führt das Silicium schon ohne äussere Erwärmung unter Feuererscheinung in Fluorsilicium, SiF_4, über.

Amorphes Silicium.

2. Amorphes Silicium. Dunkelbraunes, die Finger stark beschmutzendes Pulver. Nichtleiter der Elektricität, löslich in Flusssäure und beim Erhitzen in atmosphärischer Luft, oder im Sauerstoffgase sich leicht entzündend und theilweise zu Siliciumdioxyd verbrennend. — Wird es dagegen bei Luftabschluss geglüht, so wird es unlöslich in Flusssäure, und verbrennt auch beim stärksten Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr. Durch die Hitze des galvanischen Stromes schmilzt es zu einer Kugel, welche Glas ritzt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

Siliciumdioxyd.

Synonyma: Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, Kieselsäure.

Moleculargewicht SiO_2 = 59,94. Specifisches Gewicht des Bergkrystalles (Wasser = 1) 2,6, des Tridymits 2,3 bis 2,4, der amorphen Kieselerde 2,2. Procentische Zusammensetzung: 52,99 Procent Sauerstoff, 47,01 Procent Silicium.

Vorkommen. Kieselerde und Silicate gehören zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde und finden sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, bestehen zum grössten Theile aus Kieselerde oder aus Silicaten. Krystallisirte Kieselerde (Siliciumdioxyd) findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, während Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal (Kieselsinter) und Kieselguhr zu den Polykieselsäuren zu gehören scheinen, da sie beim Glühen Wasser verlieren. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen, sind unter anderen: Feldspath, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Kieselsäure ist ferner ein Bestandtheil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulcanischer Gegenden; so finden sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geysir auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure (Kieselsinter) bilden. Erwähnenswerth ist ferner das Vorkommen der Kieselerde als Hüttenproduct in den Spalten des Gestelles und den Eisensauen der Hochöfen. Diese Kieselerde stellt seidenglänzende Fasern dar, die in concentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppirt sind. — Auch im Pflanzenreiche sind Kieselerde und Silicate sehr verbreitet; die Asche aller Pflanzen enthält geringe Mengen davon. In erheblicher Menge finden sie sich in der Asche der Halme der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohres und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselerdegehaltes der Asche dieser Pflanzen [über die Hälfte des Gewichtes der Asche von Equisetum besteht aus Kieselerde und die Asche von *Calamus Rotang* (spanisches Rohr) besitzt geradezu die Zusammensetzung eines Calcium-Magnesiumsilicats] wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche treten zwar Kieselerde und Silicate mehr zurück, doch finden sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien: das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Haide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Procent Kieselerde und zählt wahrscheinlich zu den Polykieselsäuren. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselerde vorzüglich in

Vorkommen.

In den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

In Infusorienpanzern und Vogelfedern.

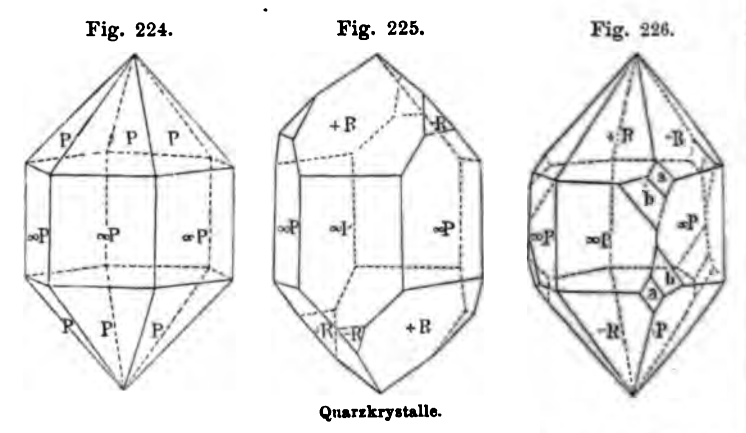
den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Procent der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselerde nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Darstellung. Chemisch reine Kieselerde im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium (Wasserglas) mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt Kieselerde zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselerde erhalten werden.

Eigenschaften. Die reinste krystallisirte Kieselerde ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform: ein regelmässiges sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist (Figur 224 bis 226). Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine in hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht angegriffen, von letzterer aber ziemlich lebhaft. Auch kaustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Bergkrystall.

Fig. 224. Fig. 225. Fig. 226.

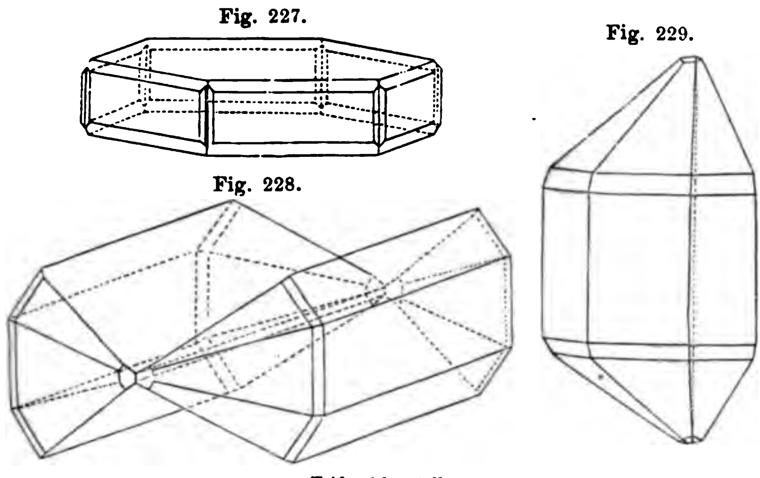


Quarzkrystalle.

Tridymit. Eine andere Krystallform von derselben Härte, aber niedrigem specifischem Gewicht ist der Tridymit (vom griechischen τρίδυμοι, tridymoi, die Drillinge), welcher fast immer in Drillingskrystallen vorkommt (Figur 227 bis 229).

Amorphe Kieselerde. Amorphe Kieselerde ist ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver, welches

durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien



Tridymitkrystalle.

aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist. Amorphe Kieselsäure kommt in der Natur in wasserhaltigem Zustande (Polykieselsäuren) als Opal vor; löst man diesen in Kalilauge, so hinterbleibt ein krystallinisches Pulver von Tridymit. Alle Modificationen der Kieselerde schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Ortho- und Metakieselsäure.

Die einfachsten Silicate leiten sich von der Orthokieselsäure, H_4SiO_4, oder von der Metakieselsäure, H_2SiO_3, ab; zu der ersten Reihe gehört z. B. der Olivin, der Phenakit, der Dioptas, zur zweiten Reihe (Metasilicate) der Wollastonit, Augit, Leucit, Smaragd.

Kieselsäurehydrat. Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$. Versetzt man die concentrirte, wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis (Wasserglas) mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Diese Gallerte ist das Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser verliert und sich in Metakieselsäure, H_2SiO_3, geglüht aber in amorphes Siliciumdioxyd verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man Kieselsäurehydrat. Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich vielleicht das Gelöstsein der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heissen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters.

Lösliche Kieselsäure.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässeriger Lösung als **lösliche Kieselsäure** gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so entsteht kein Niederschlag, und das Kieselsäurehydrat bleibt gelöst. Diese Lösung enthält aber ausserdem noch Salzsäure und Chlornatrium.

Fig. 230.



Dialysator.

Bringt man dieselbe in ein Gefäss, dessen Boden aus einer Scheidewand von vegetabilischem Pergament (**Pergamentpapier**) besteht (**Dialysator**) und senkt dieses Gefäss so weit in ein grösseres mit destillirtem Wasser gefülltes, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen in gleichem Niveau steht, Figur 230, so gehen, wenn das äussere Wasser öfters gewechselt wird, allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand, und finden sich nun im äusseren Wasser, die Kieselsäure bleibt aber im Dialysator in Lösung zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kieselsäure aber so gut wie keines.

Dialyse.

Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, dass gewisse, namentlich aber krystallisirbare Stoffe ein grosses, amorphe, gallertige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher **Krystalloid-** und letztere **Colloidsubstanzen**, den Vorgang der Trennung aber **Dialyse** genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen **Osmose**. Dieses von **Graham** ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwerthung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Colloidsubstanzen trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Die wässerige Lösung des Kieselsäurehydrats röthet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Einwirkung von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen. Einmal ausgeschieden ist dieses Kieselerdehydrat in Wasser nicht mehr löslich.

Polykieselsäuren.

Die Analyse der im Mineralreiche so ausserordentlich verbreiteten kieselsauren Salze (Silicate) ergiebt, dass sie sich nur zum Theil direct

von der Ortho- oder Metakieselsäure ableiten. Man ist daher zur Aufstellung noch weiterer in solchen Silicaten enthaltener Kieselsäuren genöthigt. Durch Austritt von Wasser aus mehreren Molecülen normaler Kieselsäure können nun eine Anzahl Kieselsäuren abgeleitet werden:

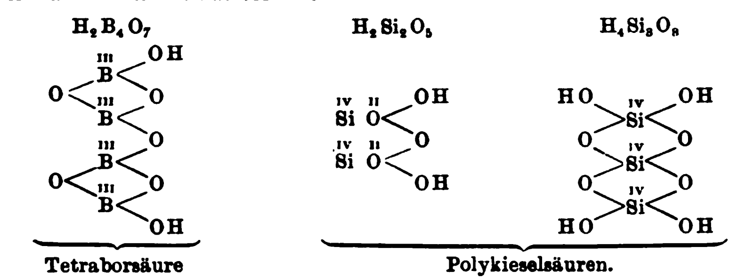
$$2(H_4SiO_4) - 2H_2O = H_4Si_2O_6$$
$$2(H_4SiO_4) - 3H_2O = H_2Si_2O_5$$
$$3(H_4SiO_4) - 2H_2O = H_8Si_3O_{10}$$
$$3(H_4SiO_4) - 4H_2O = H_4Si_3O_8 .$$

Derartige Säuren, deren allgemeine Formel demnach

$$m(H_4SiO_4) - nH_2O$$

ist, werden als Polykieselsäuren bezeichnet, und in verschiedenen Silicaten angenommen. Wenn man für m und n jede beliebige ganze Zahl setzen darf, so ergiebt sich hieraus eine kaum übersehbare Zahl von Kieselsäuren.

Als Beispiele für die Atomverkettung in derartigen Polysäuren oder Anhydrosäuren, zu welchen auch die Tetraborsäure (S. 408) gehört, geben wir nachstehende Structurformeln:



Tetraborsäure Polykieselsäuren.

Wie andere drei- und mehrbasische Säuren (Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure), so ist auch die Kieselsäure zur Glasbildung befähigt, welche auf folgenden Processen beruht.

Kieselsäure bildet Glas.

Die Anhydride der genannten Säuren vermögen basische Metalloxyde im Schmelzflusse aufzulösen (vergl. bei Metaphosphorsäure S. 360 und bei Borsesquioxyd S. 405), und zwar innerhalb gewisserer Grenzen nicht nach constanten, sondern nach veränderlichen Verhältnissen. Für die Kieselsäure sind die Grenzen das Metasilicat auf der einen, das Orthosilicat auf der anderen Seite:

Theorie der Borat-, Phosphat- und Silicatgläser.

$$SiO_2 + CaO = \underset{\text{Calcium-metasilicat}}{CaSiO_3} ,$$

$$SiO_2 + 2CaO = \underset{\text{Calcium-orthosilicat}}{Ca_2SiO_4} ;$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = \underset{\text{Natrium-metasilicat}}{Na_2SiO_3} + CO_2 ,$$

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 = \underset{\text{Natrium-orthosilicat}}{Na_4SiO_4} + 2CO_2 .$$

Zwischen diesen Grenzen, ein bis zwei Molecülen des zweibasischen Oxyds oder Carbonats, kann die Menge des zum Silicat löslichen basischen Oxyds beliebig gewählt werden; immer erhält man eine ganz gleichförmige, mehr oder minder strengflüssige Schmelze, welche offenbar aus einem Gemenge von complexen Polysilicaten besteht und daher wenig Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Abkühlen werden solche Schmelzen erst zähflüssig, dann hart und spröde, bleiben aber dabei völlig amorph, bilden daher durchsichtige Gläser.

Auf der amorphen Structur beruhen die werthvollen Eigenschaften des Glases. Krystallisiren aus einem Glasflusse, z. B. in Folge sehr langsamen Abkühlens oder nachträglichen längeren Erhitzens auf mässige Glühtemperatur, bestimmte Silicate aus, so ist das Glas sofort undurchsichtig, brüchig und werthlos.

Silicatanalyse.

Dass die Silicate eine sehr verschiedenartige Constitution besitzen, erhellt schon daraus, dass viele derselben auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silicats durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt. Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silicate zerlegt, indem sich Kieselfluorwasserstoff und Wasser bilden. Es beruht hierauf das Aetzen des Glases durch Flusssäure.

Siliciumwasserstoff, SiH_4.

Moleculargewicht $SiH_4 = 32{,}18$. Procentische Zusammensetzung 87,57 Procent Silicium, 12,43 Procent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich, ähnlich dem Arsenwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:

$$SiMg_2 + 4\,HCl = SiH_4 + 2\,MgCl_2\,;$$

ausserdem bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs und des Chloraluminiums, bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als positivem Pole, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff etwas Siliciumwasserstoff. Reinen Siliciumwasserstoff erhält man durch die Behandlung von Siliciumtriäthylhydrür, $Si(C_2H_5)_3H$, mit Natrium.

Eigenschaften.

Siliciumwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches bei — 11° unter einem Drucke von etwa 50 Atmosphären zur Flüssigkeit verdichtbar ist; der kritische Punkt liegt bei 0°. Das gewöhnliche Siliciumwasser-

unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Siliciumhydroxyd verwandelt. Chlor führt sie in Siliciumchlorid und Salzsäure über.

Das Siliciumchloroform bildet sich auch bei der Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Phosphorchlorid, Antimonchlorid oder Zinnchlorid.

Siliciumoxychlorid. Siliciumoxychlorid, $Si_2OCl_6 = Cl_3Si-O-SiCl_3$, entsteht zugleich mit anderen wenig gekannten Oxychloriden, wenn der Dampf von Siliciumchlorid mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas durch eine stark erhitzte Porcellanröhre geleitet wird. Die farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet bei 136° und zersetzt sich mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure.

Siliciumchlorohydrosulfid. Siliciumchlorohydrosulfid, $SiCl_3SH$, entsteht bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid:

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl$$

als eine unangenehm stechend riechende, bei + 96° siedende, an feuchter Luft in Siliciumdioxyd, Salzsäure und Schwefel sich zersetzende Flüssigkeit. Brom verwandelt sie in Siliciumchlorobromid, eine dem Siliciumchlorid sehr ähnliche, bei + 80° siedende Flüssigkeit.

Silicium mit Brom und Jod. Das Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$, ist farblos, schmilzt bei — 12° und siedet bei + 150°; das specifische Gewicht beträgt 2,82. Siliciumtetrajodid, SiJ_4, bildet farblose Octaëder vom Schmelzpunkt $120^1/_2$° und siedet bei 290°. Siliciumbromoform, $SiHBr_3$, hat das specifische Gewicht 2,7 und siedet bei 115°; das Siliciumjodoform, $SiHJ_3$, besitzt das specifische Gewicht 3,36 und siedet bei 220°.

Siliciumtetrafluorid, SiF_4.

Moleculargewicht $SiF_4 = 103,74$. Dichte (Luft = 1) 3,57 (berechnet 3,59). Procentische Zusammensetzung: 72,84 Procent Fluor, 27,16 Procent Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrafluorid wiegen 0,4635 g und enthalten rund 200 ccm Fluorgas neben 0,1259 g Silicium.

Darstellung. Darstellung. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselerde mit concentrirter Schwefelsäure. Statt der Kieselerde kann auch Glaspulver (ein Silicat) genommen werden. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O.$$

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck flüssig erhalten werden kann und bei — 102° erstarrt.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; es scheidet sich Kieselsäurehydrat aus und es bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchloride nach müsste Fluorsilicium und Wasser Flusssäure und Kieselsäure geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch

die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6. Diese Säure ist eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Molecül Siliciumfluorid mit 2 Molecülen Fluorwasserstoff:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiF_6 .$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine starke Säure, welche mit Basen Salze bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. Ein solches Salz ist das Kieselfluorkalium K_2SiF_6, seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2SiF_6 + 2\,H_2O .$$

Siliciumcarbid, SiC.

Synonyma: Siliciummonocarbid, Carborundum.

Moleculargewicht SiC = 40,10. Specifisches Gewicht 3,22 bei 15°. Procentische Zusammensetzung: 70,27 Procent Silicium, 29,93 Procent Kohlenstoff.

Darstellung.

Kohle wirkt auf Quarzsand erst bei sehr hoher Temperatur ein; bei der Temperatur des elektrischen Ofens bildet sich dabei nicht freies Silicium, sondern eine Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO .$$

Man setzt zur Darstellung des Siliciumcarbids eine innige Mischung von gleichen Gewichtstheilen Quarzsand und Kokspulver unter Zusatz von 12 Procent Chlornatrium einem sehr starken elektrischen Strome aus, so dass die Mischung weissglühend wird. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von etwa 3500°.

Eigenschaften.

Das Siliciumcarbid bildet durchsichtige rhombische Tafeln, welche die Härte 9,5 besitzen und durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, selbst in Flusssäure, ausgezeichnet sind. Das technische Product besitzt meist eine grünliche Farbe. Es verbrennt selbst im fein vertheilten Zustande nur äusserst schwierig und unvollständig im Sauerstoffstrome und lässt sich nur durch Schmelzen mit Aetzalkalien leicht zersetzen.

Verwendung.

Das Siliciumcarbid dient unter dem Namen Carborundum in Folge seiner ganz aussergewöhnlichen Härte als Schleifmaterial, zur Darstellung von Schleifrädern und Schleifsteinen; es vermag in der Technik den Diamantstaub zu ersetzen.

Siliciumdicarbid.

Auch ein Dicarbid des Siliciums, SiC_2, sowie verschiedene Verbindungen des Siliciums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff sind bekannt.

Chemische Technik und Experimente.

Das amorphe Silicium erhielt man früher durch Einwirkung von Kalium auf Kieselfluorkalium, das krystallisirte durch Schmelzen eines Gemenges

n Aluminium mit dem 20- bis 40 fachen Gewichte wohl getrockneten Fluor-esselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium d Fluornatrium bestehendes Mineral). Ferner erhielt man es, indem man e Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitete; er endlich durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Kieselfluor-lium, Natrium und Zink.

Darstellung von Silicium im amorphen und krystallisirten Zustande.

Sehr viel bequemer ist folgende Methode zur Siliciumdarstellung. 50 g ockenes Magnesiumpulver werden mit 200 g scharf getrocknetem Seesand andkörniger feiner Quarzsand) gemischt und die Masse in fünf Reagir-hren vertheilt. Die Röhren spannt man nun der Reihe nach in eine eiserne ammer und erhitzt sie mit der Gebläseflamme von unten nach oben vor-breitend, bis jeder Theil des Gemisches unter Erglühen in Reaction getreten . Das Reactionsproduct wird gepulvert[1]) und mit dem zehnfachen Gewichte nk in einem hessischen Tiegel bis zum eben beginnenden Verdampfen des nks erhitzt. Der Zinkregulus wird mit Wasser gewaschen und in Salz-ure aufgelöst, wobei das Silicium in glänzenden, dunkeln, regulären Kry-allen zurückbleibt. Man wäscht dasselbe mit Wasser, erwärmt mit Sal-tersäure und kocht endlich noch mit Wasser aus.

Selbstentzündung des Siliciumwasserstoffs.

Um die Selbstentzündlichkeit des **Siliciumwasserstoffs** zu zeigen, ingt man etwas Siliciummagnesium in ein kleines Fläschchen, welches man it einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen luftdicht verschliesst. Die ne Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichter-öhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende *weite* Gasleitungs-öhre auf, welche, wie die Abildung verdeutlicht, in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, und giesst durch die Trichterröhre in kleinen Portionen concentrirte Salzsäure ein. Die Gasentwickelung beginnt sogleich. Es ist darauf zu sehen, dass durch das Eingiessen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosion veranlassen könnte.

Fig. 231.



Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas.

Darstellung von Chlorsilicium.

Um **Chlorsilicium**, $SiCl_4$, darzustellen, ist das rohe amorphe Silicium, wie man es als directes Reactionsproduct aus Seesand mit Magnesiumpulver erhält (siehe oben), ein vorzügliches Ausgangsmaterial. Man füllt damit ein horizontal in einem Verbrennungsofen liegendes Rohr von 2 cm Weite aus nicht zu leicht schmelzbarem Glase zur Hälfte an und leitet bei *gelinder* Wärme einen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das abdestillirende Chlorsilicium wird in einer mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet, während das überschüssige Chlorgas in Natronlauge aufgefangen wird. Das grünliche Product wird mit etwas Queck-

[1]) Die Reagensglastrümmer sind sogleich durch Einwerfen in Salzsäure von dem anhaftenden feuergefährlichen Siliciummagnesium zu befreien.

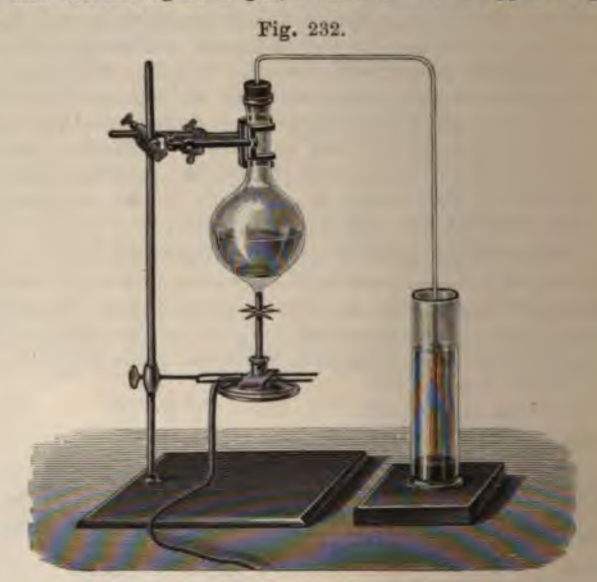
silber geschüttelt und dann aus dem Wasserbade mit eingesenktem Thermometer und vorgelegtem Kühler abdestillirt.

Darstellung des Fluorsiliciums.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Figur 232.

Fig. 232.



Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser.

Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser.

Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in einem Glascylinder befindliche, den Boden desselben etwa 13 mm hoch bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser auf. — Brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giesst das Wasser erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet.

Jede Glasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Germanium.

Synonymon: Ekasilicium.

Zeichen Ge (nach Mendelejeff Es). Atomgewicht Ge = 71,75. Speci- :hes Gewicht 5,47 bei 20°. Schmelzpunkt etwa 900°. Zwei- und vier- rthig.

Vorkommen.

Das Germanium bildet in Verbindung mit Silber und Schwefel ein genartiges Mineral, welches von Weisbach als Argyrodit be- ichnet und bisher nur bei Freiberg in Sachsen aufgefunden worden . Der Name Germanium deutet auf dieses zuerst und ausschliess- h in Deutschland beobachtete Vorkommen hin. Seitdem ist das Vor- mmen von Germanium auch in einigen amerikanischen, skandina- schen und finnischen Mineralien wahrscheinlich gemacht worden, ch tritt dieses Element hier anscheinend nur in äusserst geringen engen auf. Der Argyrodit enthält 6 bis 7 Procent Germanium neben : bis 75 Procent Silber, 17 bis 18 Procent Schwefel und Spuren von ecksilber, Eisen und Arsen; da der Argyrodit selbst nur spärlich als inner Anflug auf anderen Silbererzen vorkommt, so muss das Germa- um als eines der seltensten Elemente bezeichnet werden.

Darstellung.

Zur Darstellung des Germaniums in freiem Zustande kann man nau so verfahren, wie beim Silicium:

$$GeO_2 + 2\,Mg = Ge + 2\,MgO\;;$$

die Verbindungen des Germaniums aber leichter reducirbar sind s diejenigen des Siliciums, so kann man zur Darstellung des freien ermaniums auch Germaniumdioxyd mit Kohle reduciren oder in der itze Wasserstoff auf Germaniumdioxyd, GeO_2, Germaniumsulfid, GeS_2, ler Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6, einwirken lassen.

Eigenschaften.

Das Germanium ist ein grauweisser, metallglänzender Körper von sgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Es bildet reguläre Octaëder nd schmilzt vor dem Löthrohre zu einer glänzenden Kugel, die in rem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Antimon zeigt. Sie öst bei energischer Erhitzung einen weissen Rauch aus und geräth nter Bildung eines weissen Beschlages in treibende Bewegung. Lässt an die hellglühende Kugel auf glattes Papier fallen, so zerspringt sie leich dem Antimon in viele kleine Kügelchen, welche auf dem Papier ahnen in Gestalt hellpunktirter Linien zurücklassen. Das Germa- ium steht somit nach seinen Eigenschaften in höchst merkwürdiger eziehung sowohl zu ausgesprochenen Metalloiden, wie es die ebenfalls gulär krystallisirenden Elemente, Kohlenstoff und Silicium sind, als uch zu den Metallen, von denen es das Zinn im chemischen Ver- alten so vollständig nachahmt, dass der wesentlichste Unterschied eider Elemente nur in der Flüchtigkeit des Germaniums gefunden erden kann, welche es wieder den Halbmetallen Arsen und Antimon ähert. Das Germanium ist somit ganz besonders geeignet, ein Ver-

ständnis zu eröffnen für den Zusammenhang der Metalloide mit den ihnen auf den ersten Blick so schroff gegenüberstehenden Metallen, welche mit ihren vielen gemeinsamen Eigenschaften eine einzige grosse Familie zu bilden scheinen.

Specifische Wärme des Germaniums.

Die specifische Wärme des Germaniums deutet darauf hin, dass seine Atome sich nicht ganz frei bewegen (vgl. S. 45):

Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe bei Zimmertemperatur.

	Specif. Wärme	Atomwärme
Kohlenstoff (Diamant)	0,11	1,3
Silicium (regulär krystallisirt)	0,17	4,8
Germanium	0,074	5,3
Zinn	0,056	6,6

Von der Temperatur scheint die specifische Wärme des Germaniums nur in geringem Maasse abhängig zu sein.

Verbindungen des vierwerthigen Germaniums.

Das Germanium liefert ein weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches (kalt 1 : 250, heiss 1 : 95) Dioxyd, GeO_2, in dessen wässeriger Lösung die Hydrate $Ge(OH)_4$ und $GeO(OH)_2$ vorhanden zu sein scheinen, welche der Orthokieselsäure und der Metakieselsäure entsprechen würden. Das Germaniumdioxyd hat saure Eigenschaften und wird daher auch als Germaniumsäure bezeichnet. Im Chlorgase entzündet sich pulverförmiges Germanium spontan, dichtes bei mässigem Erwärmen. Das dabei entstehende Germaniumtetrachlorid, $GeCl_4$, ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,89 bei 18°, dem Siedepunkt 86° und der Dampfdichte 7,4. Das Tetrafluorid, GeF_4, ist ein Gas, welches sich ganz analog dem Fluorsilicium bildet, und gegen Wasser, Flusssäure, Alkalisalze sich der entsprechenden Siliciumverbindung vollkommen analog verhält. Das Disulfid, GeS_2, ist weiss, in Wasser löslich, aber in mässig verdünnter Schwefelsäure unlöslich; es fällt daher aus der schwefelsauren Lösung des Dioxyds durch Schwefelwasserstoff. Es ist eine ausgesprochene Sulfosäure, sehr leicht löslich in Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelammonium; seine wässerige Lösung schlägt Schwermetalle aus ihren Salzen in Form eigenthümlicher Verbindungen nieder. Das Sulfogermaniat des Silbers ist der Argyrodit, Ag_6GeS_5:

Zweiwerthiges Germanium.

Während den Verbindungen des vierwerthigen Germaniums ganz analoge Siliciumverbindungen entsprechen, fehlen diese für die Verbindungen des zweiwerthigen Germaniums. Hier haben wir nur die Analogie mit dem Zinn, diese ist aber auch eine ausserordentlich nahe. Das Germaniumsulfür, GeS, unterscheidet sich von dem braunen Zinnsulfür nur durch eine etwas hellere Farbe; das Germaniumhydroxydul, $Ge(OH)_2$, ist gelbroth, wenig

Schwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, lche stark reducirende Eigenschaften besitzt.

Germaniumchloroform.

Ganz analog dem Kohlenstoff und dem Silicium ist das Germaum in der Verbindung $GeHCl_3$, dem Germaniumchloroform, lches bei 72° siedet und, noch viel leichter als das gewöhnliche loroform, durch den Luftsauerstoff in eine dem Phosgen entsprechende rbindung, das Germaniumoxychlorid, $GeOCl_2$, übergeht. Auflend ist die Lage der Siedepunkte der Chlorverbindungen des Kohlenoffs, Siliciums, Germaniums, Zinns:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Kohlenstofftetrachlorid	77°	1,6
Siliciumtetrachlorid	58°	1,5
Germaniumtetrachlorid	86°	1,9
Zinntetrachlorid	115°	2,3
Chloroform, $CHCl_3$	61°	1,33
Siliciumchloroform	42°	1,65
Germaniumchloroform	72°	—

Erkennung und Bestimmung.

Die Abscheidung des Germaniums und seine Trennung von anren Elementen bietet aussergewöhnliche Schwierigkeiten. Am besten lt man es als Disulfid aus kalter Lösung, welche 20 Procent freie hwefelsäure enthält, durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasseroffgas, saugt den weissen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Weingeist e und röstet ihn dann vorsichtig an der Luft unter Zusatz von was rauchender Salpetersäure. Das hinterbleibende Dioxyd löst man wenig Flusssäure und fällt durch Chlorkaliumlösung das schwer liche Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6, welches die grösste Aehnlichit mit Kieselfluorkalium, K_2SiF_6, besitzt und sich von der Germaumfluorwasserstoffsäure, H_2GeF_6, ableitet.

Geschichtliches.

Das Germanium wurde im Jahre 1886 von Clemens Winkler in Freirg (Sachsen) entdeckt, nachdem Mendelejeff bereits 1872 auf Grund nes natürlichen Systems der chemischen Elemente (vgl. Schluss) die Exinz des Ekasiliciums vorausgesagt hatte. Die Auffindung dieses Elementes rde zu einem ganz besonders wichtigen Prüfstein der chemischen Theorien, Mendelejeff die Eigenschaften des noch nicht entdeckten Grundstoffs d selbst die physikalischen Constanten seiner Verbindungen auf Grund der n ihm aufgefundenen Gesetzmässigkeiten mit ausserordentlicher Kühnheit in die kleinsten Details vorausberechnet hatte. Der Fall gleicht daher, hr als irgend ein anderer in der Chemie, den astronomischen Voraussungen über Existenz und Bahn eines unbekannten Himmelskörpers, die h auf die an den Bewegungen der bekannten Himmelskörper beobachteten örungen gründeten. Die meisten Angaben von Mendelejeff über das asilicium, wenn auch keineswegs alle, sind durch die Entdeckung inkler's in so überraschender Weise bestätigt worden, dass diese jetzt als e der festesten Stützen des periodischen Gesetzes gelten kann.

Schmelzpunkte und Siedepunkte der Metalloide.

(In Celsiusgraden und in absoluter Temperatur.)

	Schmelzp.	Siedep.	Schmelzp.	Siede
	Celsiusgrade		Absolute Temperatu	
Sauerstoff	unter — 244°	— 184°	unter 29°	89°
Wasserstoff	unter — 244°	— 244°	unter 29°	29°
Stickstoff	— 214°	— 194°	59°	79°
Helium	unter — 264°	unter — 264°	unter 9°	9°
Argon	— 189°	— 185°	84°	88°
Schwefel	+ 111°	+ 448°	384°	721°
Selen	+ 217°	+ 680°	490°	953°
Tellur	+ 450°	+ 1400°	723°	1673°
Chlor	— 102°	— 34°	171°	239°
Brom	— 7°	+ 63°	266°	336°
Jod	+ 114°	+ 184°	387°	457°
Fluor	unter — 185°	— 185°	unter 88°	88°
Phosphor	+ 44°	+ 290°	317°	563°
Arsen	+ 480°	unter + 480°	753°	unter 7
Antimon	+ 630°	+ 1300°	903°	1570°
Bor	über + 5000°	+ 5000° ?	über 5000°	5000°
Kohlenstoff	über + 5000°	+ 5000° ?	über 5000°	5000°
Silicium	+ 3000° ?	über + 5000°	3000° ?	über 50
Germanium	+ 900°	über + 1000°	1175°	über 13

Metalle.

Alkalimetalle.

Während die Metalle auf den ersten Blick durch ihre gemein-
men mechanischen, optischen, thermischen und elektrischen Eigen-
haften gegenüber den so ausserordentlich stark individuell aus-
prägten Metalloiden eine einzige grosse Familie zu bilden scheinen,
geben sich doch bei näherer Betrachtung bald wichtige Unterschiede
der chemischen Reactionsfähigkeit und im specifischen Gewichte,
elche es uns nahe legen, bestimmte Gruppen von Metallen ge-
ndert zu betrachten. Diejenigen Metalle, welche ein niedriges speci-
sches Gewicht ($^1/_2$ bis 3) besitzen, werden als Leichtmetalle von
njenigen geschieden, welche das Gewicht eines gleichen Volumens
asser um das 7- bis 22 fache übertreffen. Letztere, die Schwer-
etalle, sind im Allgemeinen leichter im freien Zustande zu er-
alten, mehr oder wenig beständig an der Luft, und wegen ihrer Be-
eutung für die Metallindustrie zum Theil bereits seit dem Alterthume
lgemein bekannt. Bereits der Laie vermag aus diesen Schwer-
etallen eine Gruppe herauszufinden, welche durch ein besonders hohes
ewicht, einen aussergewöhnlich starken Glanz, schöne Farbe, warmen
riff (hohe Leitfähigkeit, verbunden mit sehr niedriger specifischer
ärme), vollkommene Beständigkeit an der Luft und im Feuer, hervor-
gende Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kostbar erscheinen. Der
hemiker weiss, dass diese Metalle nur in freiem Zustande sehr
eständig, zur Bildung von Verbindungen aber wenig geneigt sind;
an nennt sie Edelmetalle, wie wir die ebenfalls nur in freiem
ustande beständigen Metalloide Argon und Helium als Edelgase
ezeichnet haben. Wie an das Gold, so schliesst sich auch z. B. an
as Zinn, an das Eisen eine Anzahl anderer ähnlicher Schwer-
etalle an.

Auch die Leichtmetalle zerfallen je nach ihrem chemischen
erhalten in verschiedene kleinere Abtheilungen. Geben sie erdige,
eisse, unlösliche Oxyde, wie das Aluminium, so pflegt man sie Erd-
etalle zu nennen; gewisse schwere, seltene Erden, die bei Glühhitze

ein hohes Lichtemissionsvermögen besitzen, fasst man auch als Edelerden zusammen. Leichtmetalloxyde, welche schon durch schwache Säuren leicht gelöst werden und dem Wasser eine alkalische Reaction ertheilen, weil sie damit basische Hydroxyde bilden:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 ,$$

nennt man alkalische Erden, die ihnen zu Grunde liegenden Elemente sind die Metalle der alkalischen Erden.

Die reactionsfähigsten aller Leichtmetalle sind aber die Alkalimetalle; sehr weiche, an der Luft ungemein leicht veränderliche Metalle von weisser Farbe und schönem Glanz; die leichtesten aller Metalle, drei- bis fünfmal so leicht als Aluminium. Sie sind ausgezeichnet durch die ausserordentliche Heftigkeit, mit der sie das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen unter Bildung von sehr leicht löslichen Alkalihydroxyden, die die stärksten Basen sind und sehr ätzende Eigenschaften besitzen. Die Alkalihydroxyde sind nach der allgemeinen Form M–OH zusammengesetzt, worin M das Alkalimetall bedeutet. Sie lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung und neutralisiren alle Säuren, concentrirte unter explosionsartiger Reaction:

$$M{-}OH + HCl = M{-}Cl + H_2O ,$$
$$M{-}OH + HNO_3 = M{-}NO_3 + H_2O .$$

In den so entstehenden Salzen erscheinen die Alkalimetalle einwerthig, wie in den Hydroxyden.

Nur bei den schwereren Alkalimetallen (Kalium und mehr noch Rubidium und Cäsium) deutet eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Polyhalogenverbindungen und von Doppelsalzen (Alaune, Carnallite, Doppelphosphate) darauf hin, dass die Verbindungsfähigkeit durch die Sättigung einer Affinität noch nicht völlig erschöpft ist.

Das Verhalten der Alkalimetalle gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff ist weniger einfach als dasjenige gegen Hydroxyl und gegen Säurereste. Oxyde der Form M_2O sind wahrscheinlich, entgegen älteren Annahmen, überhaupt nicht existenzfähig: aus den Hydroxyden M–OH lassen sie sich durch Erhitzen nicht erhalten, da diese merkwürdiger Weise bei keiner Temperatur Wasser abspalten. Beim Erwärmen im trockenen Sauerstoffgase gehen dagegen die Alkalimetalle in gegen Hitze sehr beständige, wohl charakterisirte, hellgelbe bis braune Oxyde von ganz anderer Zusammensetzung über, in denen die Metalle, je nach ihrem niederen oder höheren Atomgewichte, zwei- bis vierwerthig erscheinen. Durch Wasser oder verdünnte Säuren werden diese Oxyde der Form MO oder MO_2 sofort unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt (S. 507). Die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle entsprechen der Formel M_2H; auch gegen die Erdalkalimetalle verhält sich der Wasserstoff wie ein zweiwerthiges Element (S. 125).

Wir behandeln die Alkalimetalle in folgender Reihenfolge:

Kalium	K	Natrium	Na
Rubidium	Rb	Lithium	Li.
Cäsium	Cs		

Die ersten drei Metalle: Kalium, Rubidium, Cäsium, zeigen die grösste Analogie; selbstständiger ist das Natrium. Das Lithium bildet den Uebergang zu den alkalischen Erden.

Bringt man die Alkalimetalle zwischen die Kohlenspitzen eines elektrischen Flammenbogens, so strahlen sie farbiges Licht aus: das Natrium gelbes, Lithium rothgelbes, die übrigen Alkalimetalle (Kalium, Rubidium, Cäsium) violettes. Die Lichtentwickelung ist beim Lithium am stärksten, fast ebenso stark beim Natrium, aber beim Kalium, Rubidium, Cäsium mit steigendem Atomgewichte dieser Elemente immer weniger intensiv. Das Spectroskop (S. 448) zerlegt diese Farbenerscheinungen in sehr charakteristische Linien; beim Natrium erkennt man mit einem Spectralapparate von mässiger Schärfe und Streuung nur eine, bei Lithium zwei, bei Kalium drei und bei den schweren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium noch mehr starke Linien. Diese Spectra haben die grösste Wichtigkeit für die Erkennung der Alkalimetalle erlangt, um so mehr, als es zu ihrer Erzeugung gar nicht nöthig ist, die Alkalimetalle in Substanz darzustellen. Da diese Lichtaussendung lediglich von den Eigenschaften des strahlenden Atoms abhängig ist, so genügt es, irgend eine Verbindung dieser Elemente einer starken elektrischen oder chemischen Erregung auszusetzen, um die darin enthaltenen Metallatome zur Strahlung zu veranlassen. Man benutzt als Erreger meist die Bunsenflamme, muss aber dabei wohl im Auge behalten, dass nicht etwa die Temperatur, sondern nur die chemischen Processe, die sich in der Bunsenflamme abspielen, dieses Leuchten veranlassen. Die Metalle werden am bequemsten in Form ihrer Chloride, Bromide oder Jodide angewandt, da diese Halogenverbindungen die zur kräftigen Verdampfung erforderliche Flüchtigkeit besitzen. In dieser Weise sind die Spectren erhalten worden, welche auf beifolgender Tafel II (folgende Seite) in ihren natürlichen Farben abgebildet sind. Auf übergrosse Feinheit wurde dabei absichtlich verzichtet, um die Deutlichkeit und Aehnlichkeit des Bildes nicht zu gefährden.

Mit sehr feiner Einstellung des Spaltes, unter der aber natürlich die Lichtintensität leidet, sieht man z. B. die rothviolette Linie des Kaliums doppelt, was insofern von Interesse ist, als dadurch das Kaliumspectrum dem der schweren Alkalimetalle noch ähnlicher wird: beim Rubidium und beim Cäsium bemerken wir nämlich auch eine solche Doppellinie, nur dass mit steigendem Atomgewichte der Zwischenraum zwischen beiden Linien immer breiter wird und das Linienpaar immer mehr sich dem blauen Theile des Spectrums nähert. Das Cäsium verdankt seinen Namen diesem blauen Linienpaar (vom lateinischen *caesius*, himmelblau), während die Bezeichnung Rubidium (vom lateinischen *rubidus*, dunkelroth) auf die charakteristischen rothen Linien hinweist, die noch weiter links (nach Ultraroth zu) liegen als die rothe Kaliumlinie.

Nachstehende Tabelle giebt die zugehörigen Wellenlängen in mμ (Millionstel Millimeter, vgl. S. 9) zu allen auf Tafel II verzeichneten Spectrallinien der Alkalimetalle; hier ist den Alkalimetallen auch noch das durch grünes Spectrallicht ausgezeichnete seltene Schwermetall Thallium angegliedert, welches erst bei den Erden abgehandelt wird, aber in vieler Hinsicht in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr nahe steht.

Wellenlängen der Spectrallinien der Alkalimetalle.

Natrium:
589,6

Lithium:
671, 610 } helle, scharfe Linien

Kalium:
770, 694, 404 } helle, scharfe Linien
Im Gelb, Grün und Blau heller Lichtschein.

Rubidium:
795 feine, scharfe Linien
781 glänzende, scharfe Linien
630, 621, 617 } scharfe Linien
422, 420 } glänzende, helle Linien
Im Gelb, Grün und Blau sehr heller Lichtschein

Cäsium:
621, 601, 599, 459, 456 } scharfe Linien; die Zwischenräume zwischen den Linien hell

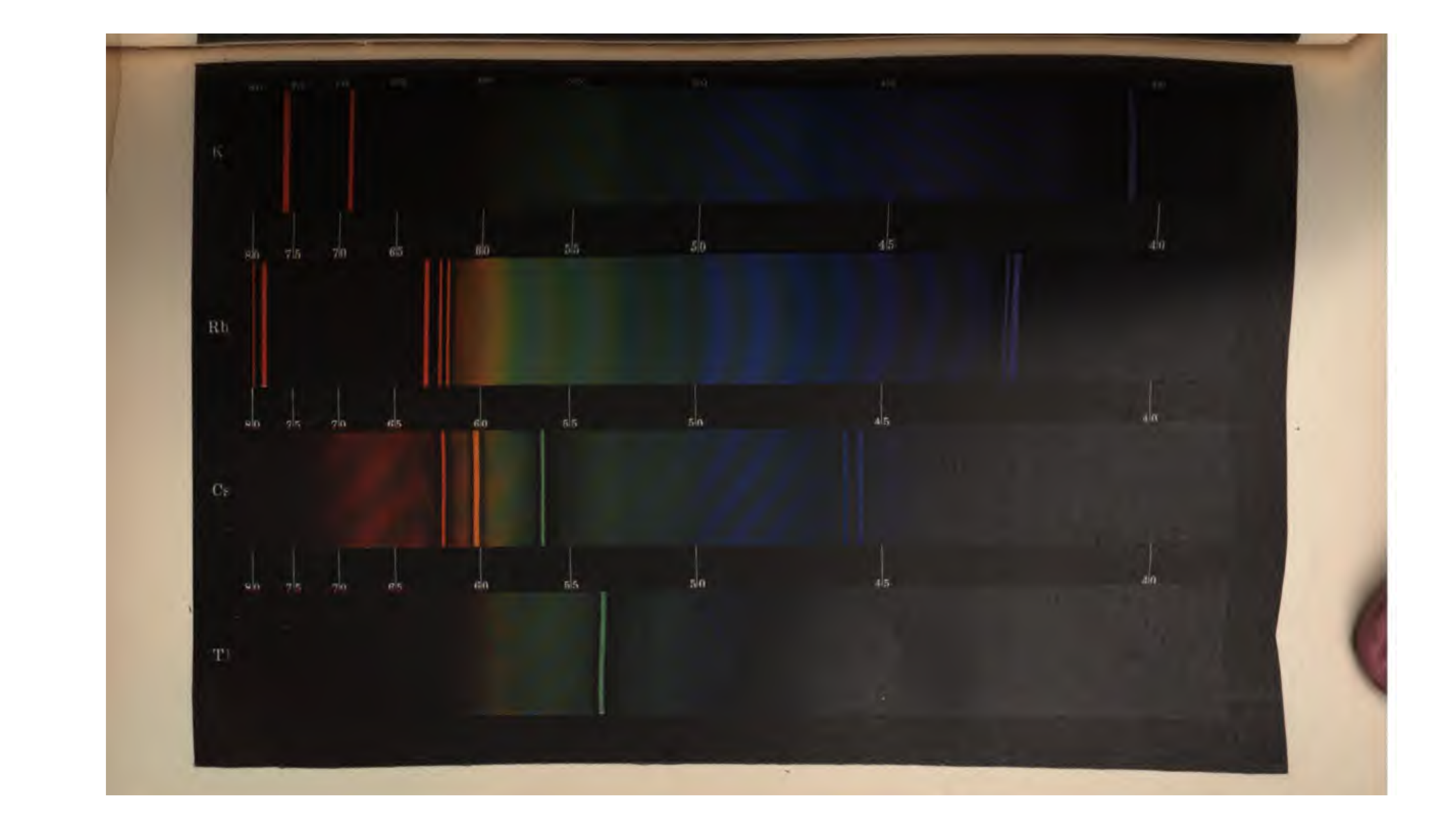
Thallium:
535 scharfe, strahlend glänzende Linie.

Auf Tafel II ist auch das **Sonnenspectrum** abgebildet, welches sich durch eine Anzahl **schwarzer Linien** auszeichnet, welche als Fraunhofer'sche Linien bekannt sind; auch von diesen, die ganz ausserordentlich zahlreich sind, wurden nur die stärksten und charakteristischen wiedergegeben, damit ihre Lage mit derjenigen der Spectrallinien der Metalle verglichen werden kann.

Rechts von der im Sonnenspectrum sehr starken, dem Natrium angehörigen D-Linie liegt z. B. eine ganz schwache Fraunhofer'sche Linie, die durch Helium hervorgerufen wird. Derartig schwache Linien sind auf Tafel II nicht wiedergegeben; die feinen schwarzen Striche im Sonnenspectrum sind Scalentheile. Auch dieser Tafel ist nicht die willkürliche Scala von Bunsen und Kirchhoff (die aber als nicht ausgeschriebene Millimetereintheilung ebenfalls aus unseren Tafeln leicht abzuleiten ist) zu Grunde gelegt, sondern die Scalentheile bedeuten je 10 mμ (vergl. S. 29).

Die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum.

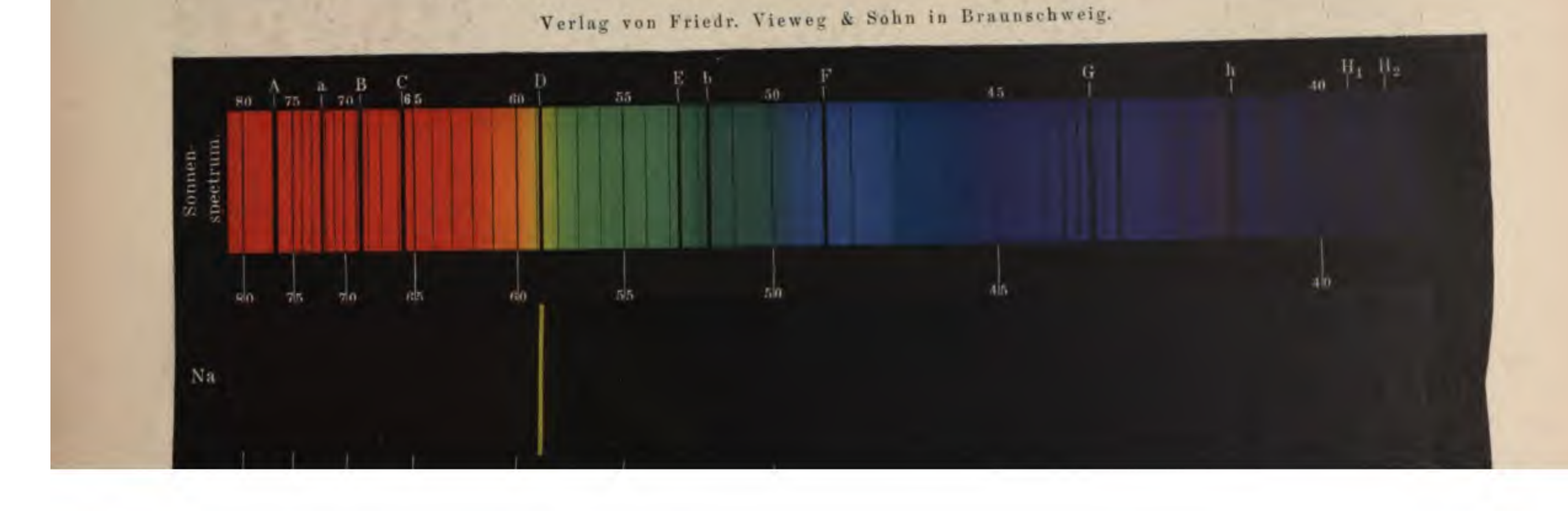
Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung	Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung
A . . .	760	Sauerstoff	F . .	486	Wasserstoff
a . . .	722	Atmosphäre (H_2O)	— . .	437	Eisen
			— . . .	435	Eisen
B . . .	687	Sauerstoff	G . . .	434	Wasserstoff
C . . .	656	Wasserstoff	— . . .	426	Eisen
D . . .	589,6	Natrium	h . . .	410	Wasserstoff
E . . .	527	Calcium	H_1 . . .	397	Calcium
b . . .	517	Magnesium	H_2 . . .	393	Calcium

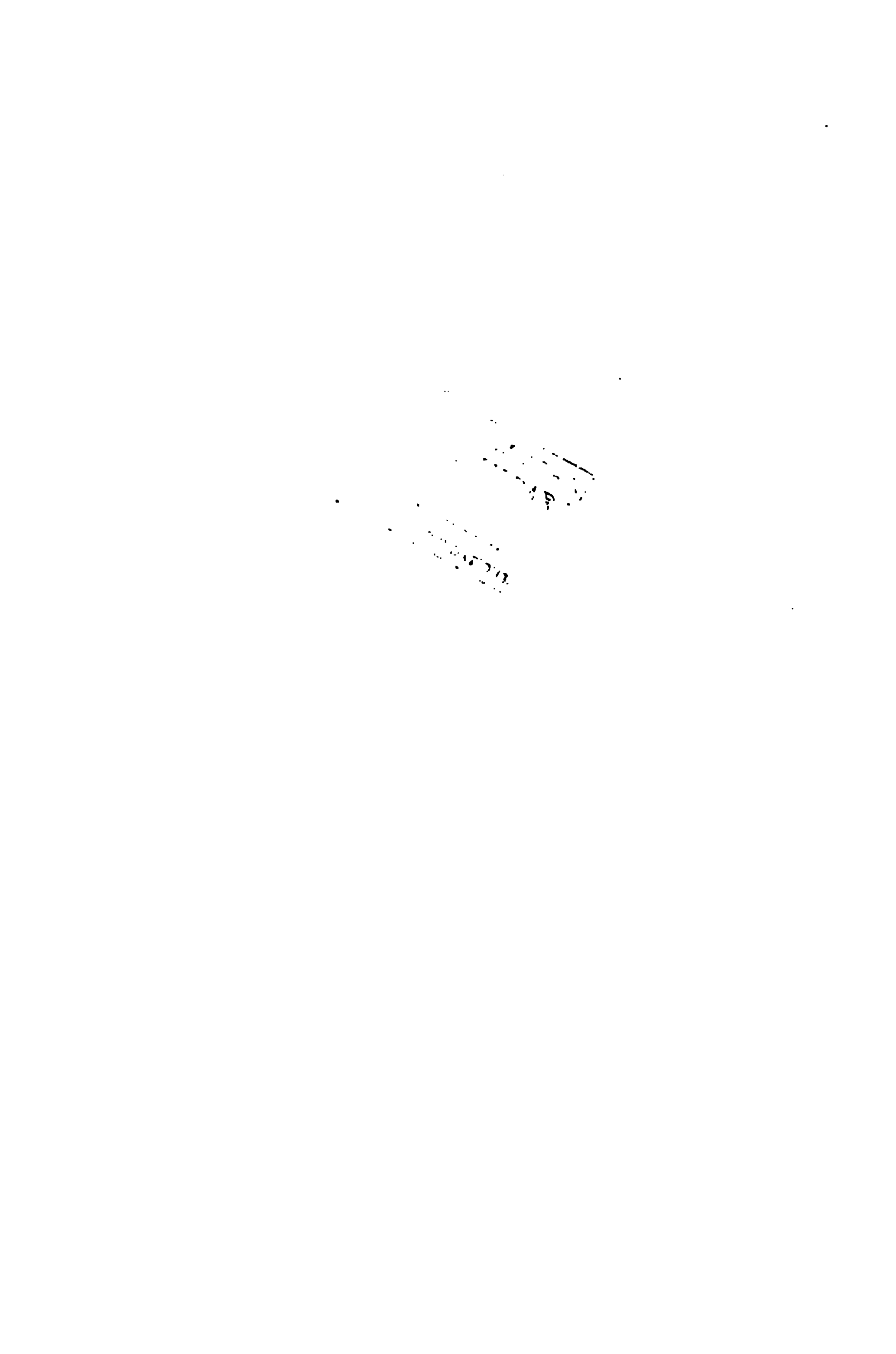

K
Rb
Cs
Tl
80 75 70 65 60 55 50 45 40

Spectra der Alkalien.

Zu Seite 504 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.





:rkenntnis der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener :örper gegeben. H. Davy gewann es aus dem bis dahin für ein Element ehaltenen Aetzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hülfe einer starken Volta'schen äule.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Beim gelinden Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrome, welches zweckmässig in einem Gefässe aus Aluminium vorgenommen wird, entzündet sich das Kalium und verbrennt zu Kaliumdioxyd, KO_2. Dieses Dioxyd ist die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff; es besitzt eine orangegelbe Farbe, die beim Erhitzen immer dunkler wird, erweicht bei 280° und schmilzt dann zu einer durchsichtigen dunklen Flüssigkeit, welche beim Wiedererkalten in Blättern krystallisirt. Mit Wasser und mit Säuren zersetzt sich das Kaliumdioxyd sofort mit starker Erhitzung unter Entwickelung von Sauerstoff, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und von Aetzkali oder von Kalisalzen. Kaliumdioxyd.

Wird Kalium im trockenen Wasserstoffgase erhitzt, so nimmt es sein 126 faches Volumen von dem Gase auf. Die Absorption beginnt bei 200° und wird lebhaft bei 350 bis 400°; dabei bildet sich die Verbindung K_2H, welche eine metallglänzende, dem Silberamalgam sehr ähnliche Masse darstellt. Bei 412° zerfällt sie vollständig in ihre Bestandtheile, und an der Luft entzündet sie sich und verbrennt. Im Vacuum beginnt die Dissociation des Kaliumhydrürs schon bei 200°. Mit Wasser zersetzt sich das Kaliumhydrür sehr lebhaft unter Freiwerden von viel Wasserstoff und Bildung von Kalilauge: Kaliumhydrür.

$$2K_2H + 4H_2O = 4KOH + 3H_2 .$$

Kaliumhydroxyd, KOH.

Synonyma: Kalium hydricum; Kali causticum; Kali hydricum; Lapis causticus; Aetzstein; Aetzkali; Kalihydrat; Hydroxyde de potasse.

Moleculargewicht KOH = 55,70. Procentische Zusammensetzung: 69,69 Procent Kalium, 28,51 Procent Sauerstoff, 1,80 Procent Wasserstoff.

Kaliumhydroxyd bildet sich bei der Einwirkung von Barymhydroxyd, $Ba(OH)_2$, auf Kaliumsulfat: Bildung.

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2KOH + BaSO_4 ,$$

sowie durch Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Aetzkalk:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3 .$$

1 kg Kaliumcarbonat in 10 Litern Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats (Kalilauge) wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silbertiegel bei beginnender Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*). Zur

weiteren Reinigung löst man das Kaliumhydroxyd in Alkohol, wobei Verunreinigungen (Kaliumcarbonat, Kaliumsilicat, Calciumhydroxyd) zurückbleiben, und dampft abermals rasch zur Trockne (*Kalium hydricum alkohole depuratum*).

Darstellung. Die Darstellung des Kaliumhydroxyds im Grossen erfolgt fast nur noch auf elektrolytischem Wege direct aus Chlorkalium (S. 293):

$$2\,KCl + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2 + Cl_2\,.$$

Kalihydrat. Kaliumhydroxyd ist ein weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, schmilzt in dunkler Rothglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich erst in sehr hohen Hitzegraden; es zerfliesst an der Luft, indem es Wasser entzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft Kohlensäure an, mit der es sich zu Kaliumcarbonat verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf (213 g in 100 g kaltem Wasser); die wässerige Lösung führt den Namen Kalilauge (*Liquor Kali caustici*). Auch in Weingeist ist das Aetzkali löslich (vgl. oben).

Kalilauge.

Specifisches Gewicht wässeriger Kalilauge bei 15°.

Procente KOH	Specifisches Gewicht	Procente KOH	Specifisches Gewicht
1	1,01	40	1,40
5	1,05	45	1,46
10	1,09	50	1,52
15	1,14	55	1,60
20	1,19	60	1,67
25	1,24	65	1,73
30	1,29	70	1,79
35	1,34		

Bei Kalilauge ist also die Zahl hinter dem Komma (die Mantisse) etwa doppelt so gross, als bei Salzsäure von gleichem Procentgehalte und die empirische Regel für den Gehalt der Lauge von bekanntem specifischen Gewichte lautet hier, wenn man nur von den allerhöchsten Concentrationen absieht, noch einfacher als die Regel für den Chlorwasserstoffgehalt wässeriger Salzsäure (vgl. S. 304). Kalilauge greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Kalihydrat ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel; behufs chirurgischer Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

Mit Säuren vereinigt es sich unter Wasserabspaltung zu Kaliumsalzen. Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure z. B. geben Kaliumsulfat und Wasser:

$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Das Kaliumhydroxyd setzt sich als sehr starke Base mit den Salzen derer Metalle in der Weise um, dass das Kalium sich mit den Säuren rselben verbindet, wobei häufig unlösliche Metallhydroxyde oder talloxyde ausfallen. So giebt eine Auflösung von Kupfersulfat, mit liumhydroxyd vermischt, Kaliumsulfat und Kupferhydroxyd:

$$CuSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2 .$$

Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr ver- innten Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, kalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmus- apier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Anwendung.

Kaliumhydroxyd ist das stärkste käufliche Alkali und findet als solches den Laboratorien und in der Technik eine sehr vielseitige Anwendung. erster Linie kommt in Betracht der Verbrauch in der **Seifenindustrie** eiche Seifen, Schmierseifen), bei der Herstellung von Oxalsäure und in der rbentechnik. Die Kalischmelze ist ein wichtiges Mittel, um complicirte ganische Verbindungen in einfachere überzuführen, Schwefel und Halogene s ihnen zu eliminiren. Das technische Aetzkali kam früher meist in fester rm, neuerdings vielfach auch als Lauge von etwa 50 Procent KOH in den ndel. Es muss in gut schliessenden Gefässen aus Eisen oder Steingut rsandt werden. Man prüft es auf Kaliumcarbonat durch Versetzen mit rdünnter Schwefelsäure und bestimmt den Gehalt durch Titriren mit enolphtaleïn als Indicator unter Zusatz von Chlorbaryumlösung.

Versand und Prüfung.

Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und anderen Elementen.

Stickstoffkalium.

Ein **Stickstoffkalium**, KN_3, krystallisirt in regulären, dem Chlor- lium sehr ähnlichen Formen beim Eindampfen einer mit Kalilauge neu- alisirten Lösung von Stickwasserstoffsäure (S. 206) und ist von **Dennis** als agens zur analytischen Abscheidung des Thors empfohlen worden; die xistenz eines **Kaliumnitrides**, K_3N, ist nicht sicher, es soll sich aus dem reits besprochenen **Kaliumamid**, KNH_2 (S. 224), beim Erhitzen als ünschwarze selbstentzündliche Masse bilden.

Kaliumnitrit.

Von den Kaliumsalzen der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs findet as **Kaliumnitrit**, KNO_2, in der analytischen Chemie eine be- chränkte Anwendung; man erhält es durch Schmelzen von Salpeter nter Zusatz von Reductionsmitteln (Blei, Eisen, Alkalisulfit) als leicht chmelzbares, zerfliessliches Salz, welches unter Umständen prisma- ische Kryställchen $2KNO_2 + H_2O$ liefert.

Kaliumnitrat.

Das **Kaliumnitrat**, KNO_3 (salpetersaures Kalium, Kalisalpeter), ildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht elten hohle Krystalle des rhombischen Systems (Figur 233 a. f. S.) von ühlendem, scharf salzigem Geschmack und besitzt das specifische Ge- richt 2,1. Bis auf 339° erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünn- üssigen Liquidum, noch stärker erhitzt, zersetzt er sich, indem Sauer-

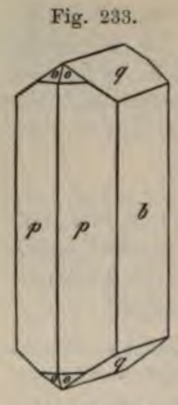


Fig. 233.

Salpeterkrystall.

stoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zurückbleibt. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 g Wasser von 0° lösen 13 g Salpeter auf, 100 g Wasser von 100° aber 247 g. Die gesättigte Lösung des Salpeters siedet bei 114° und enthält 327 g Salpeter auf 100 g Wasser. Man gewinnt den Kalisalpeter aus Chlorkalium durch doppelte Umsetzung mit Chilisalpeter:

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl;$$

das Chlornatrium krystallisirt in der Hitze aus der concentrirten Lösung und beim Erkalten schiesst aus der Mutterlauge der in kaltem Wasser schwer lösliche Kalisalpeter an.

Geschichtliches.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Bodens ausgewittert. Das durch Auslaugen der Erde und Abdampfen gewonnene Product wurde als **indischer Rohsalpeter** in den Handel gebracht.

Indischer Rohsalpeter.

Salpeterplantagen.

Man gewann in **Salpeterplantagen** in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige, thierische, faulende und verwesende Stoffe: Harn, Mistjauche und thierische Abfälle aller Art, mit kalium- und calciumsalzhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch natürlichem Calcium- oder Magnesiumcarbonat, mit Holzasche oder kaliumhaltigen Gebirgsarten (z. B. verwittertem Feldspath) versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzte. Dies geschah durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der **Salpetererde**, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt waren. Die Salpetererde wurde nach genügend langer Einwirkung der atmosphärischen Luft mit Wasser behandelt. Die ausgelaugten Salze, ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat versetzte man mit Holzasche, wobei das kohlensaure Kalium der Holzasche Calcium und Magnesium ausfällte.

Aus den Laugen wurde durch Abdampfen zuerst ein roher, brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen.

Verwendung des Salpeters.

Kalisalpeter dient zum Conserviren von Fleisch, sowie als vorzügliches Intensivdüngemittel für feinere Pflanzenculturen. Früher spielte er auch eine grosse Rolle in der Brisanztechnik.

Schiesspulver.

Seine Hauptanwendung fand er zur Fabrikation des **Schiesspulvers**. Das alte Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Procent, Schwefel 12 Procent und Kohle 13 Procent. Dieses Gewichtsverhältnis entspricht sehr nahe 1 Molecül Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohlenstoff. Die Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich

Theorie seiner Wirkung.

auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung lässt sich theoretisch durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

$$2 KNO_3 + S + 3 C = K_2S + 3 CO_2 + N_2 ;$$

es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 1 Molecül Stickgas und 3 Molecüle Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. Factisch aber ist in Folge unvollständiger Verbrennung der Vorgang ein viel complicirterer: Das Schiesspulver giebt beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während Kaliumsulfat, -sulfit, -carbonat und -nitrat, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und Ammoniumcarbonat im Rückstande bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 2 kg trockenem kohlensaurem Kalium und 1 kg Schwefel bildet das sogenannte **Knallpulver**, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 1 kg Schwefel und 1 kg Sägespänen (**Schnellfluss**) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dass kleine Silber- und Kupfermünzen darin sofort schmelzen.

Knallpulver.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen; nach **Berzelius** pflegt man die Existenz der fünf Verbindungen K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5 anzunehmen; derartige Substanzen sind, neben Kaliumcarbonat und sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, in den gelbbraunen, unter dem Namen **Schwefelleber** (Hepar) bekannten Massen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumcarbonat oder durch Reduction von Kaliumsulfat mit Kohle oder auf Kohle mit dem Löthrohre entstehen. Diese Reduction vollzieht sich unter eigenthümlichem, phosphorescentem Aufleuchten. Schwefelleber wird durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure leicht unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit Wasser befeuchtet und auf blankes Silber gebracht, erzeugt sie einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber.

Kalium und Schwefel.

Schwefelleber.

Kaliumhydrosulfid, KSH, erhält man, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoff sättigt:

Kaliumhydrosulfid.

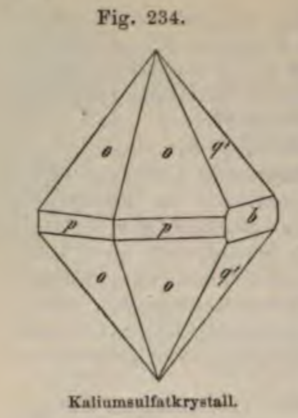
$$KOH + H_2S = H_2O + KSH .$$

Aus der concentrirten Lösung schiesst es in gelbbraunen Krystallen an; es reagirt alkalisch und ist sehr zerfliesslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese starke Sulfobase. Theilt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O ;$$

freilich ist die Umsetzung nie eine vollständige, weil Schwefelkalium mit Wasser wieder unter Rückbildung von Kaliumhydrosulfid und

Fig. 234.



Kaliumsulfatkrystall.

Kaliumhydroxyd dissociirt. Schwefelkalium kann auch durch Reduction von Kaliumsulfat im Wasserstoffstrome bei Glühhitze gewonnen werden; es ist sowohl im Schmelzflusse als auch in wässeriger Lösung durch ein grosses Lösungsvermögen für viele Schwefelmetalle ausgezeichnet (vgl. bei Arsen und Antimon).

Kalium-sulfat.

Zur Gewinnung des Kaliumsulfats, K_2SO_4 (schwefelsaures Kalium, *Kalium sulfuricum*), stellt man aus den sulfathaltigen Stassfurter Salzen zunächst Schönit (vgl. bei Magnesium) oder ähnliche Magnesiumdoppelsalze des Kaliumsulfats dar, welche mit Chlorkalium umgesetzt werden:

$$K_2SO_4 . MgSO_4 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 .$$

Kaliumsulfat besitzt ein specifisches Gewicht 2,64, schmilzt erst bei 1080° und bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung sehr vieler anderer Kaliumsalze. 100 g Wasser lösen bei 0° nur 8,5 g, bei 100° dagegen 26 g Kaliumsulfat; das Salz bindet kein Wasser, krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen und besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack.

Kaliumdi-sulfat.

Das Kaliumdisulfat, $KHSO_4$, findet wegen seiner Eigenschaft, erst bei sehr hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, Anwendung zum Aufschliessen von Mineralien und anderen schwer löslichen Stoffen; es kommt in der Natur als vulcanisches Product (Minesit) bei Neapel vor. 100 g davon lösen sich in 300 g eiskaltem, aber schon in 100 g heissem Wasser. Beim höheren Erhitzen schmilzt es leicht und giebt dann Wasser und Schwefeltrioxyd ab; bei 300 bis 320° im Vacuum erhitzt, giebt es glatt Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$.

Kaliumsulfit, K_2SO_3, und namentlich Kaliumdisulfit, $KHSO_3$, sind leicht lösliche Salze; Kaliumpersulfat, KSO_4, krystallisirt in triklinen Tafeln.

Chlor-kalium.

Das wesentliche Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chlorkaliums ist der Carnallit, $KMgCl_3 + 6H_2O$, dessen heiss gesättigte Lösung beim Erkalten direct eine Krystallisation von Chlorkalium liefert:

$$KMgCl_3 = KCl + MgCl_2 .$$

Dieser Process hat sich in unseren deutschen Kalilagern auch hier und da bereits geologisch vollzogen; das so als Mineral vorkommende Chlorkalium führt den Namen Sylvin. Ein mit Sylvinkrystallen durchsetztes Conglomerat zersetzter Abraumsalze nennt man Sylvinit. Chlorkalium krystallisirt in durchsichtigen Würfeln, welche sehr oft die Octaëderfläche zeigen, besitzt das specifische Gewicht 2,0 bei 0°, schmilzt gegen 770° und verflüchtigt sich bei Glühhitze leicht. Die heiss

gesättigte Lösung siedet bei 109,6° und enthält auf 100 g Wasser 59,3 g, die bei 0° gesättigte nur 27,9 g Chlorkalium.

Mit metallischem Kalium unter Luftabschluss zusammengeschmolzen, liefert das Chlorkalium ein blaues Subchlorür, das wahrscheinlich die Zusammensetzung K_2Cl besitzt und demnach in seiner Zusammensetzung dem Kaliumhydrür K_2H analog ist. In Wasser ist das Kaliumchlorür nur unter Zersetzung und sofortiger Wasserstoffentwickelung löslich; die farblose Lösung enthält dann neben Chlorkalium viel Aetzkali. Kaliumsubchlorür.

Die Darstellung des Kaliumchlorats, $KClO_3$, ist auf Seite 309 besprochen worden. Das Salz löst sich in eiskaltem Wasser nur mässig (3,3 g in 100 ccm); die gesättigte Lösung siedet bei 104,8° und enthält 60 g Salz auf 100 g Wasser. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zerlegt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgiebt (S. 85 und 310). Kaliumchlorat ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt mit grosser Gewalt nicht nur allein beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organischen Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der Chlorate bereits bei der Chlorsäure (S. 310 und 313) erörtert und durch Experimente veranschaulicht. Kaliumchlorat.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters Kaliumchlorat anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Man wendet als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Knallquecksilber, Schwefel oder Schwefelantimon an. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen besteht ebenfalls aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon; dieselbe entzündet sich an der mit amorphem Phosphor bedeckten Reibfläche (S. 353). Erhebliche Mengen von Kaliumchlorat werden auch in der Färberei beim Anilinschwarzprocess als Oxydationsmittel verwendet. Anwendungen.

Kaliumperchlorat $KClO_4$ (S. 310) bildet wasserhelle rhombische Säulen und ist verhältnissmässig schwer löslich (1 kg in 143 g Wasser von 0° und in $5^1/_2$ g Wasser von 100°). Kaliumchlorit $KClO_2$ (S. 312) ist zerfliesslich; Kaliumhypochlorit, KClO, kam früher in wässeriger Lösung als Eau de Javelle in den Handel, bis es durch das Eau de Labarraque (S. 308) ersetzt wurde.

Bromkalium, KBr, gewinnt man technisch aus Bromeisen (S. 322) mit Kaliumcarbonat; es unterscheidet sich vom Chlorkalium durch sein hohes specifisches Gewicht (2,41), niedrigeren Schmelzpunkt (715°) und leichtere Löslichkeit (100 g brauchen zur Lösung bei 0° 187 g, bei 100° nur 98 g Wasser). Bromkalium.

Zur Darstellung des Jodkaliums dient als Ausgangsmaterial entweder Rohjod oder Kupferjodür (S. 331). Das Rohjod wird mit Wasser und Eisenfeile in Eisenjodür verwandelt, zur filtrirten Lösung so viel Jod noch hinzugefügt, dass sich Eisenjodürjodid bildet und mit Kalium- Jodkalium.

carbonat schwarzes, gut filtrirbares Eisenoxyduloxyd gefällt; beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt das Jodkalium in farblosen Würfeln. Das Kupferjodür wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch etwas Jod entfernt und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Das Jodkalium ist durch ein sehr hohes specifisches Gewicht (3,05) ausgezeichnet und schmilzt schon bei etwa 625°. Bei 0° lösen 100 g Wasser 127 g, bei 120° aber 220 g Jodkalium.

Fluorkalium.

Fluorkalium, KF, krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, schmeckt scharf salzig und zerfliesst an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt. Mit Flusssäure vereinigt sich dieses Salz in verschiedenen Verhältnissen zu sauren Salzen, von denen das beständigste, HKF_2 oder $H_3K_3F_6$, erst bei Glühhitze zerfällt.

Phosphorkalium.

Ein Phosphorkalium wird durch Zusammenschmelzen der Componenten unter Luftabschluss als braune, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnde Masse erhalten; auf Umwegen gewann Hugot eine Verbindung P_5K.

Dikaliumphosphat.

Das Dikaliumphosphat, K_2HPO_4, ist zerfliesslich; Monokaliumphosphat, KH_2PO_4, bildet in Wasser leicht lösliche, grosse, quadratische Krystalle und ist ein wichtiges Pflanzennährsalz. Auch Kaliummetaphosphat, KPO_3, kommt als Intensivnährsalz für Pflanzen in den Handel, und zwar in amorpher Form als gepulvertes Glas, wie man es durch rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse erhält; bei langsamer Abkühlung entglast sich die Schmelze und das Kaliummetaphosphat geht dabei in eine unlösliche Modification über.

Kaliumpyroantimoniat.

Kaliumpyroantimoniat (pyroantimonsaures Kalium) wird erhalten, wenn freie Antimonsäure mit einem grossen Ueberschusse von Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Dabei scheidet sich das Salz $K_4Sb_2O_7$ ab, welches aber bei der Behandlung mit Wasser in Kaliumhydroxyd und das Salz $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ zerlegt wird. Dieses stellt ein körnig krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser ziemlich schwierig löst, und dessen Lösung als Reagens auf Natriumsalze benutzt wird. In wässeriger Lösung geht es allmählich von selbst, rasch beim Kochen in das Salz KH_2SbO_4 der Orthoantimonsäure über.

Kalium und Kohlenstoff.

Ein Kaliumcarbid, K_2C_2, ist durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Acetylen bei mässiger Wärme erhalten worden. Mit Kohlenoxyd verbindet sich das Kalium ebenfalls direct (S. 433), aber der entstehende Körper entspricht der complicirten Formel $C_6O_6K_6$ und ist ein Benzolderivat.

Kaliumcarbonat.

Als Ausgangsmaterialien für Kaliumcarbonat, K_2CO_3, dienen Chlorkalium, Kaliumsulfat oder organische Kaliumsalze. Das Chlorkalium wird durch gleichzeitige Einwirkung von krystallisirtem Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd unter Druck in Kaliummagnesiumcarbonat, $KHMg(CO_3)_2 + 4H_2O$, übergeführt, welches man durch Erhitzen mit Wasser bei 120° wieder zersetzt. Das Kaliumsulfat wird mit Kohle bei Gegenwart von Calciumcarbonat reducirt (Leblancprocess). Die organischen Kaliumsalze gehen beim Glühen an der Luft direct in

Kaliumcarbonat über. In der Technik geht man nicht von reinen organischen Kaliumsalzen aus, sondern verascht Abfallproducte verschiedener Art, welche reich an solchen Salzen sind; namentlich kommt die Schlempekohle und die Asche der Wollwaschwässer hier in Betracht. Die Schlempe ist vergohrene Melasse und enthält nach dem Abdestilliren des Spiritus noch die sämmtlichen Kaliumsalze des Rübensaftes; der Wollschweiss, welcher bis zu 50 Procent des Gewichtes der rohen Schafwolle ausmacht, ist ebenfalls reich an organischen Kaliumverbindungen, welche seifenartiger Natur sind.

Wird Holzasche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die rohe Potasche darstellt. Sie besteht im Wesentlichen aus Kaliumcarbonat, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich Kaliumsulfat, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselsaurem Kalium. Die rohe Potasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht. Der Name „Potasche" rührt von der Sitte her, dieses Calciniren in Töpfen vorzunehmen. Aus der Potasche erhält man durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind, ein ziemlich reines Kaliumcarbonat. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Potasche.

Gereinigte Potasche.

Die Verarbeitung der Schlempekohle, welche meist auch sehr reich an Natrium und an Schwefelsäure ist, geschieht in der Weise, dass man zunächst Kaliumsulfat, eventuell auch noch Chlorkalium und Natriumcarbonat auskrystallisiren lässt und dann ein Doppelsalz, $KNaCO_3 + 6H_2O$, gewinnt, welches durch wenig siedendes Wasser zersetzt wird, wobei nur das Kaliumcarbonat in Lösung geht.

Kaliumcarbonat ist in Wasser ausserordentlich leicht unter spontaner Erhitzung löslich: 100 g Wasser nehmen bei 0° 83 g, bei 135° gar 205 g Kaliumcarbonat auf. Beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung erhält man glänzende, monokline Krystalle, die 21,43 Procent Wasser enthalten und die Zusammensetzung $2K_2CO_3 + 3H_2O$ besitzen. Kaliumcarbonat ist an der Luft zerfliesslich; die dabei entstehende ölige Flüssigkeit wurde von den alten Chemikern, welche ihr Kaliumcarbonat (*Alkali vegetabile fixum*) durch Glühen von Weinstein gewannen, als Weinsteinöl (*Oleum tartari*) bezeichnet. Kaliumcarbonat besitzt ein specifisches Gewicht 2,3 und schmilzt bei etwa 1045°.

Kaliumdicarbonat.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat krystallisirt das schwerer lösliche Kaliumdicarbonat, $KHCO_3$. Es bildet ziemlich grosse, durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinen Systems. Löst sich in etwa 4 Theilen kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und verwandelt sich beim Kochen seiner Lösung in gewöhnliches (normales) Kaliumcarbonat. Die gleiche Umwandlung erleidet das Salz beim Erhitzen:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Cyankalium.

Cyankalium, KCN, bildet sich beim Erhitzen aller organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit metallischem Kalium, beim Zusammenschmelzen von Kaliumnitrit mit Kaliumacetat, sowie durch Ueberleiten von Ammoniakgas über ein Gemenge von Aetzkali oder auch von Kaliumcarbonat mit Kohle bei hoher Temperatur. Das letztere Verfahren dient seit einiger Zeit zur technischen Gewinnung des Cyankaliums.

Darstellung von Cyankalium im Reagensrohre.

Man erhitze etwas Harnsäure oder irgend eine andere trockene, stickstoffhaltige, organische Substanz mit einem Stückchen Kaliummetall in einem engen Reagirrohre bis zum Glühen und tauche das noch heisse Rohr in ein Bechergläschen mit kaltem Wasser, so dass es zerspringt und der Rohrinhalt zur Lösung, das überschüssige Kalium zur Zersetzung gelangt. Ferner erhitze man in einem zweiten Reagirrohre ein Gemisch von 1 g Kaliumnitrit mit 1 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 2 g geglühtem Kaliumcarbonat und bringe die Schmelze in der gleichen Weise zur Lösung. Filtrirt man von der ausgeschiedenen Kohle und den Glasscherben ab, so erhält man in beiden Fällen Filtrate, welche beim directen Ansäuern stark nach Blausäure riechen und beim Versetzen mit etwas Eisenchlorid- und Eisenvitriollösung und nachfolgendem Ansäuern Berlinerblau geben.

Technische Darstellung des Cyankaliums.

Ganz reines Cyankalium erhält man durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelbem Blutlaugensalz mit metallischem Kalium unter Luftabschluss:

$$K_4FeC_6N_6 + 2\,K = 6\,KCN + Fe$$

und glühflüssige Filtration durch porösen Thon, wobei das metallische Eisen zurückbleibt. Das gleiche Verfahren wird auch technisch angewandt, nur dass man an Stelle des Kaliums das wohlfeilere Natrium anwendet. Ein grosser Theil des technischen Cyankaliums enthält daher grosse Mengen von Cyannatrium, welches aber für die meisten Verwendungen dieses Productes dieselben Dienste leistet, ja wegen seines niedrigeren Moleculargewichtes noch ausgiebiger ist. Cyankalium krystallisirt regulär und kommt in durchscheinenden krystallinischen Stücken in den Handel, welche einen betäubenden Geruch besitzen, weil schon die Kohlensäure der Luft daraus Blausäure in Freiheit setzt. In Wasser ist es sehr leicht löslich; in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt es sich in wässeriger Lösung und ebenso an feuchter Luft rasch unter Ammoniakentwickelung. Es ist ein vorzügliches Reductionsmittel für pyrochemische Arbeiten und findet eine ausgedehnte technische Anwendung bei der Gewinnung des Goldes aus goldarmen Erzen oder Sanden, in der Galvanoplastik beim Vergolden, Versilbern, Vernickeln, endlich in der Photographie als Lösungsmittel für Silbersalze. Bei der Oxydation geht es leicht in Kaliumcyanat, KCNO, über, welches bei der Cyankaliumdarstellung als Nebenproduct auftritt und zur Darstellung von Harnstoff (S. 464) und von Dulcin dient.

Kaliumcyanat.

Kaliumsilicat.

Das Siliciumdioxyd zersetzt im Schmelzflusse die meisten Kaliumsalze unter Bildung von glasförmigem Kaliumsilicat, welches sich in gepulvertem Zustande in Wasser recht langsam, aber sehr reichlich zu einer dickflüssigen klebrigen Masse auflöst (Kaliwasserglas). Man stellt die Wasserglaslösung nicht durch einfaches Kochen, sondern durch Erhitzen mit Wasser unter Druck her.

Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniss ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Balletkleider, Coulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es Anwendung zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Kieselfluorkalium.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, erzeugt in Kalisalzlösungen einen Niederschlag von **Kieselfluorkalium**, K_2SiF_6, welcher zwar aus mikroskopischen Kryställchen besteht, aber ein eigenthümlich durchscheinendes, gallertartiges Aussehen besitzt. Selbst die Kaliumsalze sehr starker Säuren werden in dieser Weise durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt:

$$2\,KCl + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2\,HCl\,.$$

Das Kieselfluorkalium ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; durch Alkalien wird es nach der Gleichung

$$K_2SiF_6 + 4\,KOH = 6\,KF + Si(OH)_4$$

so leicht und glatt zersetzt, dass man es mit Alkali unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titriren kann.

Rubidium.

Zeichen Rb. Atomgewicht Rb = 84,78. Moleculargewicht Rb = 84,78. Specifisches Gewicht 1,522 bei 15°. Schmelzpunkt 38,5°. In den meisten Salzen einwerthig.

Vorkommen.

Das Rubidium findet sich weit verbreitet, aber meist nur in sehr geringen Mengen als Begleiter des Kaliums. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Rubidiumverbindungen dient der Carnallit. Der natürliche Carnallit enthält nach Feit und Kubierschky etwa 0,025 Procent Rubidium, so dass also bei einer Förderung von 1500000 Tonnen Kalisalz jährlich über 300000 kg Rubidium aus den Kalischächten herausgeholt werden, welche grösstentheils mit den Düngesalzen auf den Acker gelangen. Aber bei der technischen Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium werden aus den Mutterlaugen künstliche Carnallite erhalten, in denen sich das Rubidium so erheblich anreichert, dass sie direct auf Rubidiumalaun verarbeitet werden können. Auch einige Lepidolithe und Leucite enthalten nicht unbeträchtlich Rubidium (rund 1/2 Procent), welches bei der Verarbeitung des Lepidoliths auf Lithium als Nebenproduct gewonnen werden kann. Verschiedene Pflanzen, z. B. die Zuckerrübe, der Tabak, Thee, Kaffee, nehmen das Rubidium mit Vorliebe auf, so dass man bei der Verarbeitung von Pflanzenaschen im Grossen häufig nennenswerthen Mengen von Rubidiumsalzen begegnet.

Darstellung.

Zur Darstellung von metallischem Rubidium erhitzt man Rubidiumhydroxyd mit Magnesium:

$$2\,RbOH + Mg = 2\,Rb + MgO + H_2\,.$$

20 g frisch geschmolzenes Aetzrubidium werden mit 10 g feinkörniger Magnesiumfeile rasch zu grobem Pulver zerrieben, ohne Verzug in ein im Wasserstoffstrome ausgeglühtes Eisenrohr gefüllt und im trockenen Wasserstoffstrome in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das offene Ende des Eisenrohres ist abwärts gebogen und taucht in flüssiges Paraffin, unter welchem das überdestillirende Rubidium sich in glänzenden, grossen Tropfen wie Quecksilber ansammelt (14 g).

Eigenschaften.

Rubidium ist ein silberweisses Metall von hohem Glanze, welches aber nur unter ganz indifferenten Flüssigkeiten, wie *Paraffinum liquidum*, oder unter reinem, absolut trockenem Petroleumäther aufbewahrt werden kann, da es an der Luft und ebenso bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit sich sofort noch viel energischer als das Kalium zersetzt. Bei Bluttemperatur bereits schmelzend, ist das Rubidium bei Zimmertemperatur und selbst noch bei Winterkälte wachsweich und lässt sich unter einer schützenden Flüssigkeit leicht schneiden; nimmt man aber ein Stückchen des Metalles aus der Flüssigkeit heraus, so entflammt es bereits, sobald man es durch kräftigen Druck zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht befreit. Auch im ganz trockenen Sauerstoffgase entzündet sich das Rubidium ohne äussere Wärmezufuhr spontan unter Bildung von Rubidiumdioxyd, RbO_2 = 116,54, welches 72,75 Procent Rubidium und 27,25 Proc. Sauerstoff enthält. Das Rubidiumdioxyd krystallisirt in dunkelbraunen Platten, ist also noch erheblich dunkler gefärbt, als das Kaliumdioxyd; in der Hitze färbt es sich noch dunkler und schmilzt gegen 500° zu einem schwarzen Oel. Mit Wasser liefert es unter Sauerstoffentwickelung Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd; Wasserstoffgas wirkt in der Wärme nach der Gleichung:

Rubidiumdioxyd.

$$4\,RbO_2 + 4\,H_2 = 4\,RbOH + 2\,H_2O + O_2$$

merkwürdigerweise ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung ein.

Rubidiumhydroxyd.

Das Rubidiumhydroxyd, $RbOH$ = 101,66, ist eine noch stärkere Base, als das Kaliumhydroxyd; man stellt es aus Rubidiumsulfat mit Baryumhydroxyd her:

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,RbOH + BaSO_4 .$$

Auch das Carbonat besitzt noch sehr ätzende Eigenschaften und ist zerfliesslich; das luftbeständige Dicarbonat krystallisirt gut.

Rubidiumsalze.

Die Rubidiumsalze sind den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph, unterscheiden sich aber von ihnen durch erheblich höheres specifisches Gewicht und, soweit die einfachen Salze in Betracht kommen, auch meist durch bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser. So ist z. B. das Rubidiumsulfat, $RbSO_4$, welches durch Umsetzung von Rubidiumeisenalaun, $RbFe(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, mit Kalkmilch, Ausfällen des gelösten Aetzkalks mit etwas Rubidiumcarbonat und Neutralisiren des Filtrates mit Schwefelsäure erhalten wird, nicht nur in festem Zustande auffallend viel schwerer als Kaliumsulfat, sondern auch seine

Rubidiumsulfat.

gesättigte Lösung zeigt ein viel höheres specifisches Gewicht (1,30 gegen 1,08 bei 10°). Die stärker basische Natur des Rubidiumhydroxyds macht sich ferner durch eine viel grössere Beständigkeit der sauren Salze bemerklich: so geht das Rubidiumdisulfat, $RbHSO_4$, beim Erhitzen zwar leicht in Rubidiumpyrosulfat, $Rb_2S_2O_7$, über, aber erst bei sehr hohem und anhaltendem Erhitzen entweicht Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:

Rubidium-disulfat, -pyrosulfat.

$$Rb_2S_2O_7 = RbSO_4 + SO_3 .$$

Die Halogenverbindungen des Rubidiums sind durch grosse Flüchtigkeit in der Hitze ausgezeichnet; sie zeigen folgende specifische Gewichte und Schmelzpunkte:

Rubidium-chlorid.

	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt
RbCl	2,20	710°
RbBr	2,78	683°
RbJ	3,45 [1]	641½° [1]

Von dem Chlorid lösen sich 83 g in 100 g Wasser von 7°, von dem Bromid 105 g bei 16°, von dem Jodid 140 g bei 15°. Die Löslichkeit des Jodrubidiums wächst mit der Temperatur stärker als diejenige des Jodkaliums.

Bromrubidium, RbBr, und Jodrubidium, RbJ, werden technisch dargestellt und finden als Arzneimittel Verwendung. Diese Verbindungen vermögen noch mehrere Atome Halogen zu addiren. Besonders ausgeprägt ist diese Fähigkeit beim Jodrubidium: leitet man z. B. in eine mässig concentrirte, kalte Lösung des Salzes (2 : 5) Chlorgas bis zur Sättigung ein, so wird es unter starker Erwärmung aufgenommen und beim Wiedererkalten krystallisirt Jodrubidiumtetrachlorid, $RbJCl_4$, in dunkel goldgelben, monoklinen Tafeln, die in Wasser ziemlich leicht, aber in Salzsäure schwer löslich sind. Mit Brom vereinigt sich das Rubidiumjodid zu einem Dibromid, $RbJBr_2$.

Bromrubidium und Jodrubidium.

Jodrubidiumtetrachlorid, -dibromid.

Das Rubidium scheint somit nicht nur gegen Sauerstoff, sondern auch gegen Halogene mehrwerthig aufzutreten, und zwar könnte man es in seinen verschiedenen Halogenverbindungen als dreiwerthig und als fünfwerthig auffassen. Indessen ist es üblicher, derartige Verbindungen mit nicht genau bekannter Constitution als Doppelsalze zu bezeichnen, indem man es im Unklaren lässt, durch welche Kräfte die beiden Theile, welche man in dem Molecül des „Doppelsalzes" annimmt, zusammengehalten werden. So hat es z. B. vom mnemotechnischen Standpunkte aus eine gewisse Berechtigung, in dem Jodrubidiumtetrachlorid, welches beim Erhitzen in Chlorrubidium und Jodtrichlorid zerfällt:

Theorie der Doppelsalze.

$$RbJCl_4 = RbCl + JCl_3 ,$$

diese beiden Spaltungsproducte bereits präexistirend anzunehmen. In diesem Sinne kann man das Jodrubidiumtetrachlorid als eine Doppelverbindung von Chlorrubidium mit Jodtrichlorid bezeichnen, darf aber dabei nicht vergessen,

[1] Diese Constanten sind an sorgfältig gereinigten Präparaten eigener Darstellung bestimmt worden.

Ammoniumnitrat.

Das **Ammoniumnitrat** (salpetersaures Ammonium, *Nitrum flammans*), NH_4NO_3, wird durch Neutralisiren wässerigen Ammoniaks mit Salpetersäure dargestellt und bildet grosse, farblose, sechsseitige Säulen. Es ist in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung ausserordentlich leicht löslich (Kälteerzeugung), schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Wasser und Stickoxydul.

Anwendung in der Brisanztechnik.

Eine besondere Wichtigkeit hat neuerdings das Ammoniumnitrat für die Brisanztechnik erlangt. Es ist viel beständiger, als die eben genannten Stickstoffverbindungen des Ammoniums und entwickelt doch bei der Zersetzung eine beträchtliche Menge von Gasen. Für sich ist es nur äusserst schwierig zur Explosion zu bringen, gewährt daher in der Sprengtechnik eine grosse Sicherheit. In Mischung mit Kohle oder mit organischen Substanzen brennt es beim Anzünden ruhig ab; es bedarf einer besonders energischen Knallquecksilberexplosionswelle, um derartige Mischungen zum Verpuffen zu bringen, aber dann explodiren sie mit sehr kräftiger Wirkung, an der sich das Ammoniumnitrat auch in seiner Eigenschaft als Oxydationsmittel betheiligt. Das Ammoniumnitrat hat in Folge dessen in letzterer Zeit das Kaliumnitrat in der Brisanztechnik mehr und mehr verdrängt, wobei auch der Umstand maassgebend war, dass die Ammoniumnitratmischungen bei der Verpuffung keine Asche hinterlassen und daher im Gegensatz zu dem alten Schiesspulver nur eine **schwache** Rauchentwickelung verursachen.

Rauchschwaches Pulver.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man Schwefelammonium, wenn man wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den anderen hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Liter Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Liter Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur (— 18°) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat), NH_4SH, bildet farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen **Schwefelammonium** in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle benutzt wird.

Digerirt man elektronegative unlösliche Sulfide (Schwefelmetalle) mit

ennen; ihre Molecüle bestehen nur aus einem einzigen Atom (S. 42 nd 76), daher kann eine aus mehreren Atomen bestehende Gruppe, ie $-NH_4$, nie in Wirklichkeit ein Metall sein. Ein wesentlicher Theil er metallischen Eigenschaften ist aber offenbar lediglich von dem Vorandensein freier Valenzen abhängig, denn selbst nichtmetallischen lementen verleiht der *status nascendi*, in welchem sie in Form eincher Molecüle mit freien Valenzen auftreten, metallische Eigenschaften, elche unter Umständen festgehalten werden können, wenn man sie it einem geeigneten Metalle legirt (S. 79 und 124). Ganz ähnlich erhält es sich mit den metallischen Eigenschaften des Ammoniums, NH_4, sie sind lediglich der freien Valenz des Ammoniums zuzuhreiben, welche es in den Stand setzt, nach Art einwerthiger Alkalietalle sich mit Halogenen und anderen Säureresten zu Salzen zu ereinigen. In wässerigen Lösungen von Ammoniumsalzen befinden ch solche Ammoniumreste, $-NH_4$, wenn auch vielleicht nur in relativ eringer Anzahl, in freiem Zustande; durch elektrischen Druck oder urch den Lösungsdruck von Natriumamalgam kann man sie in Quecklber hineindrücken (vergl. das Schlusscapitel über die Theorie der Lösungen) und erhält so ein Ammoniumamalgam, welches freilich ur geringe Beständigkeit besitzt.

Ammoniumverbindungen.

Die Verbindungen des Ammoniums schliessen sich nach ihren krystallographischen Eigenschaften, ihrer Löslichkeit, ihrem chemischen Verhalten so eng an diejenigen des Rubidiums an, dass im Folgenden wesentlich nur die Unterschiede beider Reihen hervorgehoben werden sollen. Ueber die Bildung der Ammoniumverbindungen beim Verwittern der Gesteine und bei Gewitterentladungen, sowie über ihr Vorkommen im Carnallit und ihre Darstellung vergleiche S. 210 bis 212.

Ammoniumhydroxyd.

Das Ammoniumhydroxyd unterscheidet sich von dem Rubidiumhydroxyd durch seine Fähigkeit, Wasser abzuspalten:

$$NH_4(OH) = NH_3 + H_2O,$$

es ist ganz unbeständig. Ersetzt man aber die Wasserstoffatome des Ammoniums sämmtlich durch Methyl, Aethyl oder andere organische Reste, so gelangt man zu den Ammoniumbasen, deren Hydroxyde beständig, stark ätzend und dem Rubidiumhydroxyd ausserordentlich ähnlich sind.

Ammoniumbasen.

Stickstoffammonium.

Ein Stickstoffammonium, N_4H_4 oder NH_4-N_3, bildet sich durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure mit Ammoniak als sehr explosive Krystallmasse. Auch das Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, ist, wie wir auf Seite 159 gesehen haben, eine unbeständige Verbindung. Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von Silbernitrit auf Salmiaklösung, oder durch Zerlegung von Bleinitrit mit Ammoniumsulfat und Verdunsten des Filtrates im Vacuum bei niederer Temperatur als zerfliessliche Krystallmasse; auch aus Luft mit Ammoniakgas unter der Einwirkung von Platinasbest entstehen dicke Nebel von Ammoniumnitrit.

Ammoniumnitrit.

den Apparat, erhitzt den Salmiak in dem weiten Glasrohre und constatirt die Blaufärbung rothen Lackmuspapieres bei *a'*, die Rothfärbung blauen Lackmuspapieres bei *b'*.

Ammoniumphosphat.

Diammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, bildet grosse, klare, monokline Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in Ammoniak und zurückbleibende Orthophosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das Monoammoniumorthophosphat, $(NH_4)H_2PO_4$.

Ammoniumcarbonat.

Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$, bildet eine seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft ausserordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwickelung; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht, wobei sie in Ammoniumsesquicarbonat übergehen. Beim gelinden Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe schmelzen die Krystalle und liefern endlich ein Sublimat.

Ammoniumsesquicarbonat.

Ammoniumsesquicarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + 2HNH_4CO_3$, bildet eine weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich.

Sal cornu cervi volatile.

Ammoniumsesquicarbonat ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wurde früher durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führte in der Pharmacie die Namen *Sal cornu cervi volatile*, **Hirschhornsalz**, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*.

Ammoniumdicarbonat.

Ammoniumdicarbonat (doppeltkohlensaures Ammonium), HNH_4CO_3, krystallisirt in grossen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen und bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd im Ueberschuss in Ammoniak.

Phosphonium.

Das **Phosphoniumhydroxyd**, $PH_4 . OH$ (S. 367), steht zu dem Phosphorwasserstoff, PH_3, in demselben Verhältnis, wie das Ammoniumhydroxyd zum Ammoniak, hat aber weit schwächer basische Eigenschaften. Am beständigsten ist von den Phosphoniumsalzen das

Jodphosphonium.

Jodphosphonium, PH_4J (S. 355): es bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, quadratische Krystalle, leicht sublimirbar, siedet bei etwa [illegible] und zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff (vergl. S. 365).

Viel unbeständiger ist das **Bromphosphonium**, PH_4Br (Siedepunkt etwa + 3[illegible]), und das **Chlorphosphonium**, PH_4Cl (Siedepunkt etwa — [illegible]). Alle diese Halogenverbindungen sind bei niedriger Temperatur fest, bei höherer gasförmig, subimiren sehr leicht und bilden sich durch directe Vereinigung von Phosphorwasserstoff und Halogenwasserstoff. Die Darstellung des Jodphosphoniums ist bereits auf S. [illegible] beschrieben worden.

Natrium.

Synonymon: Sodium.

Zeichen Na. Atomgewicht Na = 22,88. Moleculargewicht (aus der melzpunktserniedrigung berechnet) Na = 22,88. Specifisches Gewicht sser = 1) 0,974. Schmelzpunkt 96°. In seinen Salzen meist einthig.

Vorkommen.

In den Gesteinen finden sich die Verbindungen des Natriums in t ebenso reichlicher Menge als diejenigen des Kaliums (S. 56); das trium ersetzt das Kalium in vielen Silicaten (z. B. im Feldspath). hrend aber bei der Verwitterung der Gesteine die Kalisalze mit sser Begierde von den Pflanzen aufgenommen werden, geht das trium, grösstentheils an Chlor gebunden, durch die Flussläufe dem an zu, der sich im Laufe der Jahrtausende mehr und mehr mit ornatrium angereichert hat. Während die Aschen der Landpflanzen h an Kaliumsalzen sind, wiegen daher in der Asche der See- und ndpflanzen in der Regel die Natriumsalze bedeutend vor. Im Thierhe ist das Natrium im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge handen. Im Blute selbst findet eine Vertheilung der Kalium- und riumsalze in der Art statt, dass in den Blutzellen die ersteren, im tserum die letzteren vorwiegen.

Bildung.

Metallisches Natrium bildet sich bei der Reduction von Aetzron $NaOH$, Natriumcarbonat Na_2CO_3 oder Natriumhyperoxyd NaO Kohle, Eisencarbid FeC_2, Magnesium oder Aluminium.

Darstellung im Kleinen.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumhydroxyd ist zu ig, um als Vorlesungsversuch zu dienen; dagegen lässt sich durch itzen von Natriumhyperoxyd mit frisch geglühter und gepulverter zkohle sehr leicht die Bildung von Natriummetall demonstriren:

$$3\,NaO + C = Na_2CO_3 + Na\,.$$

Darstellung im Grossen.

Die Reductionsverfahren mit Kohle oder Eisencarbid sind für die nische Darstellung des Natriummetalles verlassen. Man elektrort vielmehr geschmolzenes Chlornatrium (S. 293), dessen Schmelzperatur durch Zugabe beträchtlicher Mengen fremder Salze (5 kg orkalium und 5 kg Chlorstrontium auf 4 kg Chlornatrium) erniedrigt d, um die Bildung von Subchlorür zu vermeiden.

Eigenschaften.

Das Natrium ist, wie das Kalium, silberglänzend und bei gewöhner Temperatur wachsweich, hat aber ein höheres specifisches richt, einen höheren Schmelzpunkt (96°) und Siedepunkt (742°), und ündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem sser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt, und sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark lische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des riums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen en Filtrirpapier und auf dieses das Natrium legt; bei dieser Versanordnung entzündet sich der entweichende Wasserstoff, dessen

trirter Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von krystallisirtem wasserhaltigem Natriumhydroxyd NaOH $+ 3^1/_2 H_2O$ aus, welche bei $+ 6^0$ schmelzen.

Specifisches Gewicht der Natronlauge bei 15°.

Procente NaOH	Specif. Gewicht	Procente NaOH	Specif. Gewicht
1	1,012	35	1,384
5	1,059	40	1,437
10	1,115	45	1,488
15	1,170	50	1,540
20	1,225	55	1,591
25	1,279	60	1,643
30	1,332		

Technisches Aetznatron.

Das Natriumhydroxyd findet eine sehr vielseitige technische Verwendung, namentlich in der Seifenfabrikation und zur Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel, überhaupt zur technischen Wasserreinigung. Das Natriumhydroxyd ex metallo, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, ist für diese Zwecke nicht wohlfeil genug und man hat daher begonnen, Natriumhydroxyd aus Kochsalzlösung elektrolytisch in derselben Weise zu gewinnen, wie man das technische Aetzkali darstellt (S. 508). Ob dieses Verfahren sich bewähren wird, kann erst die Zukunft zeigen. Gegenwärtig wird die Hauptmenge des technischen Aetznatrons aus Natriumcarbonatlösung mit gelöschtem Kalk hergestellt oder direct als Nebenproduct der Sodafabrikation gewonnen:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2 NaOH .$$

Das beim Verdampfen der Lauge in eisernen Kesseln hinterbleibende Aetznatron wird glühflüssig in Cylinder aus Eisenblech gegossen, die in verlöthetem Zustande zum Versand kommen. Dieses technische Aetznatron ist meist ganz ausserordentlich unrein; die Prüfung geschieht in der bei Kaliumhydroxyd angegebenen Weise.

Volumverhältnisse bei der Oxydation der Alkalimetalle.

Bei der Vereinigung der Alkalimetalle mit Sauerstoff und Wasserstoff treten höchst merkwürdige Volumveränderungen ein, welche erst durch die Erkenntnis, dass die Metalle auch im festen Zustande aus einatomigen Molecülen bestehen, einigermaassen verständlich werden. Die Metalle besitzen im Gaszustande, wie wir gesehen haben (S. 75), die merkwürdige Eigenschaft, dass ihr Volumen durch Hinzuleiten eines anderen sich damit verbindenden Gases niemals vermehrt werden kann. Besässen die Alkalimetalle im festen Zustande dieselbe Eigenschaft, so müsste das Kalium, wenn es ohne Volumveränderung in Kaliumhydroxyd, KOH, überginge, sein specifisches Gewicht 0,875 auf 1,256 erhöhen, und das Natrium (specifisches Gewicht 0,974) müsste ein Natriumhydroxyd vom specifischen Gewicht 1,693 liefern. In Wirklichkeit besitzen die Alkalihydroxyde aber noch viel höhere specifische Gewichte (2,044 und 2,13), ihre Bildung aus den Metallen findet also nicht nur ohne Volumvermehrung, sondern sogar mit erheblicher Con-

traction statt. 100 ccm Kaliummetall geben 61,5 ccm Kaliumhydroxyd und 100 ccm Natriummetall 79,5 ccm Natriumhydroxyd.

Verbindungen des Natriums mit anderen Metalloiden.

Stickstoffnatrium, Natriumamid.

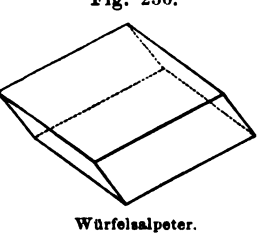
Stickstoffnatrium, NaN_3, wird durch Neutralisiren von Stickwasserstoffsäure, HN_3, mit Soda als eine leicht lösliche, in Würfeln krystallisirende Verbindung von salzigem Geschmack erhalten; das trockene Salz verpufft leicht beim Erhitzen unter Entwickelung gelben Natriumlichtes. Natriumamid, $NaNH_2$, gleicht dem Kaliumamid (S. 509).

Natriumnitrat.

Natriumnitrat (Chilisalpeter), $NaNO_3$, krystallisirt in zuweilen würfelähnlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chile und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel liefert. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her.

Fig. 236.



Würfelsalpeter.

Chilisalpeter ist das wichtigste stickstoffhaltige Düngemittel und dient ausserdem als Ausgangsmaterial für Darstellung der Salpetersäure (S. 174 und 200), des Ammoniumnitrats und Kaliumnitrats. Obwohl somit eines der wichtigsten Rohproducte der Brisanztechnik, wird das Natriumnitrat selbst doch nicht für Sprengstoffe verwandt, da es sehr hygroskopisch ist.

Prüfung des Chilisalpeters.

Zur Prüfung des Chilisalpeters ist die Salpetersäure, sowie die Menge des neben Natrium etwa vorhandenen Kaliums zu bestimmen. Ausser Jodaten, welche in den Mutterlaugen bleiben (S. 330), enthält der Chilisalpeter ferner häufig die für Pflanzen giftige Ueberchlorsäure, zu deren Bestimmung man nach Selckmann 5 g mit 20 g Bleispänen schmilzt, mit alkalischem Wasser auflöst und die angesäuerte Lösung mit Silbernitrat fällt.

Natriumnitrit.

Das Natriumnitrit, $NaNO_2$, wird aus Chilisalpeter in der Weise dargestellt, dass man es mit metallischem Blei längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzflusse erhält:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO .$$

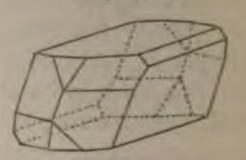
Es bildet schiefe, vierseitige Prismen, ist weniger zerfliesslich als das entsprechende Kaliumsalz und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Industrie der Azofarbstoffe zum Diazotiren (vgl. S. 192).

Natriumsulfat.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium, Glaubersalz), $SO_4Na_2 + 10\,H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, klare, monokline Krystalle, die 55,90 Procent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie

ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser, und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack.

Fig. 237.



Glaubersalz,
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

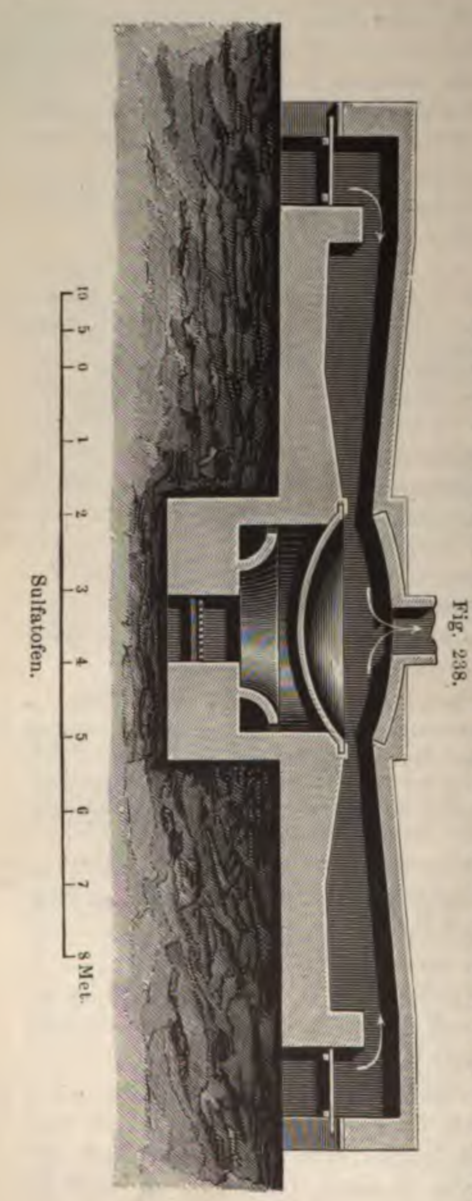


Fig. 238.

Sulfatofen.

Es wirkt abführend und wurde daher von **Glauber** als Arzneimittel empfohlen (*sal mirabile*). In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei + 33°; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter + 20° liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 10 Mol. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab (*Natrium sulfuricum siccum*, Thenardit). Wird eine bei + 33° gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, sowie sich auch geringe Mengen desselben im Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und Bittersalz in Spanien im Ebrothale bei Madrid, und im Kaukasus. In der Kara-

;asbai gelangt es aus dem sulfatreichen Wasser des Kaspischen Meeres Krystallisation. Die technische Gewinnung gründet sich auf den ısatz des Magnesiumsulfats mit Chlornatrium (Glaubersalz aus Stasster Salzen) oder auf den Umsatz des Kochsalzes mit Schwefelsäure hoher Temperatur (S. 303); zu letzterer Operation bedient man ı des in Figur 238 abgebildeten Sulfatofens.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu chen Molecülen zusammengeschmolzen, giebt eine glasige, amorphe Masse, , in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Natrium-disulfat, Natrium-pyrosulfat.

Das Natriumdisulfat, $NaHSO_4$, ist ein Nebenproduct der Salersäuredarstellung (S. 174) und ein Zwischenproduct der Natriumfatdarstellung. Es krystallisirt in langen, vierseitigen Säulen mit iefer Endfläche, welche ein Molecül Wasser enthalten, schmeckt und girt sehr sauer und dient als Ersatz für Weinstein, z. B. in der rberei. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vacuum auf etwa 300° geht unter Wasserverlust in Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, über, lches bei höherer Temperatur Schwefeltrioxyd abgiebt.

Natrium-thiosulfat.

Das Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, welches früher :h, ehe die Constitution der Thioschwefelsäure (S. 257 und 272) cannt war, als Natriumhyposulfit oder unterıwefligsaures Natrium bezeichnet wurde, ist Nebenproduct der Leblanc-Sodaindustrie d kommt unter dem Namen Antichlor oder xirsalz für die Zwecke der Bleicherei und r Photographie in den Handel (S. 272). Es det grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühıd, hinterher bitter schmeckend und luftständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das lz und verliert sein Krystallwasser; stärker iitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium d schwefelsaures Natrium.

Fig. 239.



Natriumthiosulfat.

Chlor-natrium, Vorkommen.

Das Chlornatrium, NaCl (Kochsalz), findet sich auf der Erde in osser Menge, und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit ps und anderen Mineralien, in fester Form als Steinsalz; ferner Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, lche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst erhalten, mit dem sie sich, der Tiefe über Steinsalzlager fliessend, sättigten; in vielen Mineralıellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, elches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandeile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Procent s Meerwassers. Die Brackwässer (Ostsee, Schwarzes Meer) sind viel lzärmer. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen lüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Gewinnung. Das Kochsalz wird im Grossen gewonnen

Bergmännisch. a) bergmännisch als Steinsalz,

Salinenbetrieb. b) durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung der Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Fachwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgegesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Soole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet, und einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwer löslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt und derartige Gebäude heissen Gradirhäuser.

Gradirhäuser.

Aus dem Meerwasser. c) Aus dem Meerwasser, indem man dieses in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil in heissen Gegenden bedient; oder indem man das Seewasser gefrieren lässt und die flüssig gebliebene concentrirte Salzlauge auf dem Feuer eindampft. Das letztere Verfahren findet an den Ufern des Weissen Meeres Anwendung.

Eigenschaften. Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig an einander gelagert sind; bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch in Octaëdern. Es ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und besitzt einen rein salzigen Geschmack.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle aus einander sprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 g kaltes Wasser lösen 36 g Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslicher. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und Natriumsulfat umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der Leblancsoda dient.

Natriumsubchlorid. Ausser dem gewöhnlichen Salz bildet das Natrium mit dem Chlor noch eine andere Verbindung von intensiv blauer Farbe, welche sich bei der Einwirkung von Natriummetall auf Chlornatrium bei hoher Temperatur bildet und vielleicht auch in dem blauen Steinsalz und in den durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder ähnlichen elektrischen Vorgängen auf Kochsalz entstehenden blauen Massen enthalten ist. Dieses Natriumsubchlorid besitzt vermuthlich die Zusammensetzung Na_2Cl; es löst sich in Wasser unter starker Wasserstoffentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche neben Chlornatrium Natriumhydroxyd enthält.

Natriumhypochlorit. Eine Lösung von Natriumhypochlorit, $NaClO$, ist als Eau de Labarraque im Handel und hat das früher gebräuchliche Eau de Javelle

(Kaliumhypochlorit) völlig verdrängt. Die gelblichgrüne Flüssigkeit enthält stets neben Hypochlorit viel Chlornatrium und wird durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung oder durch Einleiten von Chlorgas in Natronlauge oder Sodalösung dargestellt. Man verwendet sie als Oxydationsmittel, Bleichmittel, Desinfectionsmittel (S. 308).

Phosphornatrium.

Hugot hat auf Umwegen ein **Phosphornatrium**, NaP_3, dargestellt. Von den Phosphaten des Natrium ist das **Metaphosphat**, $NaPO_3$, in einer wasserfreien, amorphen, zerfliesslichen und in einer schwerer löslichen, mit $1^1/_2$ Molecülen Wasser krystallisirenden Form bekannt. Das Pyrophosphat, $Na_2P_2O_7$, krystallisirt mit 10 Molecülen Wasser in farblosen, nicht verwitternden Krystallen. Von den verschiedenen Natriumsalzen der dreibasischen Phosphorsäure ist nur das **Dinatriumphosphat**, $HNa_2PO_4 + 12H_2O = 355{,}63$, von Wichtigkeit, welches, da die anderen Salze sehr unbeständig sind, schlechtweg Natriumphosphat (*Natrium phosphoricum*, *Sal mirabile perlatum*, phosphorsaures Natrium) bezeichnet wird; es bildet grosse, klare, leicht verwitternde monokline Säulen von schwach brotartigem Geschmack, schmilzt bei 38° in seinem Krystallwasser und löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 3 : 100, in heissem Wasser 96 : 100. Die Lösung reagirt neutral auf Phenolphtaleïn, alkalisch auf Lackmus. Seine 12 Molecüle Krystallwasser, dem Gewichte nach 60,34 Procent des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° fort. Lässt man das Salz bei + 31° krystallisiren, so enthält es dann nur 7 Molecüle Wasser. Es findet sich häufig in thierischen Flüssigkeiten.

Natriumphosphate.

Natrium-Ammoniumphosphat.

Natriumammoniumphosphat, NH_4NaHPO_4, krystallisirt aus einem Gemische der Lösungen von orthophosphorsaurem Natron und Salmiak mit 4 Molecülen Krystallwasser in wohl ausgebildeten, glänzenden monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dass metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt.

Phosphorsalz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen **Phosphorsalz** zu Löthrohrversuchen angewendet. Das Phosphorsalz ist zuerst beim Abdampfen gegohrener thierischer Flüssigkeiten erhalten worden; die Chemiker des Mittelalters bezeichneten es daher als *Sal microcosmicum*. Es ist auch in den Guanolagern aufgefunden und führt als Mineral den Namen Stercorit.

Pyroantimonsaures Natrium.

Das **Natriumpyroantimoniat**, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, löst sich erst in 350 Theilen Wasser und fällt daher beim Versetzen einer neutralen oder alkalischen Natriumsalzlösung mit Kaliumpyroantimoniat als körniger Niederschlag aus.

Schlippe-sches Salz.

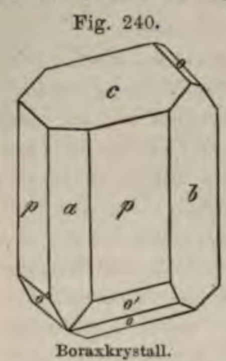
Sulfantimonsaures Natrium (**Antimonsulfid-Schwefelnatrium, Schlippe'sches Salz**), $SbS_4Na_3 + 9H_2O$, erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus. Es bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle

sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren Antimonsulfid als schön orangerothen Niederschlag (vergl. Darstellung des Goldschwefels S. 400).

Borax.

Tetraborsaures Natrium (Borax), $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen + 60 bis 80° krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Molecüle Krystallwasser enthalten (octaëdrischer Borax).

Fig. 240.



Boraxkrystall.

Tinkal.

Der Borax ist in einigen Seeen Chinas, Thibets und anderer asiatischen Länder in Auflösung enthalten, und wird daraus durch Verdunsten des Wassers im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Grössere Quantitäten des Salzes werden aber aus Fumarolenborsäure (S. 406) oder aus den z. B. in Stassfurt, im Kaukasus, in Italien vorkommenden Bormineralien (S. 403) dargestellt.

Anwendungen.

Man gebraucht Borax zum Löthen der Metalle, als Flussmittel bei der Reduction von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von sogenannten Glasperlen. Das durch Erhitzen von Borax erhaltene Glas besitzt nämlich die Eigenschaft, viele Metalloxyde in der Rothgluth mit bestimmter Färbung aufzulösen, was man zur Erkennung kleiner Mengen von Metalloxyden benutzt. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Loth, zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor. Endlich wird der Borax, gemengt mit schwefelsaurem Magnesium, als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe, die mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Theile Borax, 3 Theile Bittersalz) getränkt werden, angewendet.

Kohlenstoffnatrium.

Ein Natriumcarbid, C_2Na_2, bildet sich nach Matignon beim Erhitzen von Acetylennatrium, C_2HNa, auf 210 bis 220°:

$$2\,C_2HNa = C_2Na_2 + C_2H_2\,;$$

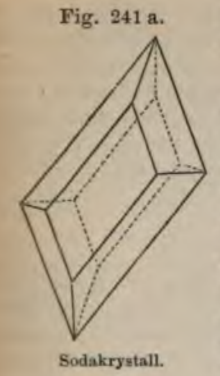
Acetylennatrium.

das Acetylennatrium, C_2HNa, erhält man aus Natriummetall im Acetylengasstrome bei 190°.

Carbonate des Natriums.

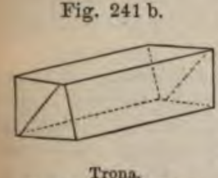
Von den Carbonaten des Natriums sind drei verschiedene Salze von erheblicher Wichtigkeit: das normale Natriumcarbonat, Na_2CO_3, das Natriumdicarbonat, $HNaCO_3$, und das wegen seines reichlichen Vo-

Fig. 241 a.



Sodakrystall.

Fig. 241 b.



Trona, $Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 + 3H_2O$.

kommens in der Natur mineralogisch interessante Natriumsesquicarbonat, $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$.

Soda.

Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, Soda bildet grosse, farblose, monokline Krystalle, welche 62,92 Procent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden, und unter Wasserverlust zu einem weissen Pulver zerfallen. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser, und wird dann zu wasserfreiem Salze, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht (calcinirte Soda). In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von $+36^0$ tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Aus warmer Lösung krystallisirt ein anderes Salz mit 7 Molecülen Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt die wasserfreie Soda zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Die Krystallsoda löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 21 : 100, in heissem 420 : 100; die Lösung schmeckt und reagirt stark alkalisch.

Natriumdicarbonat.

Das Natriumdicarbonat, $HNaCO_3$, bildet kleine, farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 : 10) lösliche Krystalle. Die Lösung reagirt auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtaleïn nahezu vollkommen neutral. Kocht man das Dicarbonat mit Wasser, so geht es unter Kohlensäureentwickelung leicht in Lösung; die nunmehr stark alkalische Flüssigkeit enthält schliesslich nur noch gewöhnliches Natriumcarbonat; beim raschen Eindampfen scheidet sich aber mitunter Natriumsesquicarbonat, $Na_2CO_3 + 2HNaCO_3 + 3H_2O$, als Zwischenproduct aus. Dieses Salz stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monokline Krystalle dar, welche unter den Namen Trona oder Urao in den Natronseen Aegyptens und Mexicos natürlich vorkommen. Die natürliche Trona (der Name ist aus „Natron“ durch Umstellung der Silben gebildet) ist aber meist sehr unrein und undeutlich krystallisirt, sie enthält ausser Natriumsesquicarbonat Natriumsulfat und Chlornatrium in wechselnden Mengen.

Geschichte der Sodafabrikation.

Im Alterthume war der Alkalibedarf namentlich zu Reinigungszwecken (Seifenfabrikation) bereits ein sehr erheblicher; man unterschied die Soda oder Trona als mineralisches Alkali von den aus Pflanzenaschen gewonnenen Kalipräparaten. Das Industrieland Aegypten versah das römische Reich mit beiden Sorten Alkali, sowohl im milden als auch im ätzenden Zustande (als Carbonate und als Alkalihydroxyde). Später ging die im Alterthume so blühende Industrie von Memphis zurück, die Trona Aegyptens und Armeniens wurde nur noch für das locale Bedürfnis ausgebeutet und Europa gewann seine Soda aus der Asche von Strandpflanzen, bis sich gelegentlich der französischen Revolution, als alle Pottasche zum Zwecke der Pulver-

fabrikation auf Salpeter verarbeitet werden musste, in dem von dem Aussenverkehr völlig abgeschlossenen Frankreich, dem Lande der schwunghaftesten Seifenindustrie, der Mangel eines Verfahrens zur Umwandlung von Kochsalz in Soda immer empfindlicher fühlbar machte. Das wichtigte der damals von französischen Chemikern ersonnenen und im Jahre 1794 von einer Regierungscommission geprüften Verfahren zur Gewinnung von Soda aus Salz war dasjenige von Leblanc. Es beruht auf der Reduction von Natriumsulfat durch Kohle bei Gegenwart von Calciumcarbonat:

Leblancprocess.

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO ,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS .$$

Nach der Wiedereröffnung der Landesgrenzen konnte dieses Verfahren die Concurrenz mit der spanischen Tang-Aschensoda nicht aushalten; die erste Leblancsodafabrik kam nicht ins Blühen und der Erfinder endete im Armenspital durch eigene Hand. 1814 begann man bei einem Preise von etwa 1,20 Mark für 1 kg Krystallsoda in England nach Leblanc Natriumcarbonat herzustellen und jetzt wird in Grossbritannien jährlich etwa eine halbe Million Tonnen Kochsalz auf Leblancsoda verarbeitet.

Für die übrigen Industrieländer, welche weniger zähe am Althergebrachten hängen, hat das Leblancverfahren fast nur noch historisches Interesse. Der Sulfatofen (S. 530) hat uns lange Zeit billige Salzsäure als Nebenproduct geliefert, welche man namentlich für Chlorkalk brauchte, und mit dem Sinken der Sodapreise schien eine Zeit lang die Salzsäure zum Hauptproduct des Leblancverfahrens zu werden, die Soda aber zu einem Nebenproduct, welches man nur in dem Maasse darstellte, als sich das Sulfat nicht direct (z. B. für Glasfabrikation) verwerthen liess. Aber jetzt haben sich die Verhältnisse wieder ganz wesentlich geändert; Chlorkalk wird in grossen Massen bei der Elektrolyse von Chloriden in wässeriger Lösung (Chlorkalium, Chlorzink) oder im Schmelzflusse (Chlornatrium) gewonnen und der sonstige Bedarf an Salzsäure kann leicht aus dem bis jetzt fast werthlosen Chlormagnesium der Kaliindustrie gedeckt werden. Eine immer steigende Wichtigkeit hat aber bei sinkenden Sodapreisen die Verarbeitung der schwefelhaltigen Rückstände des Leblancverfahrens erlangt, die zum kleineren Theile auf Calciumsulfit und auf Thiosulfate (S. 272), zum grösseren auf freien Schwefel oder auch auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Ammoniaksodaprocess.

Die Ursache des starken Sinkens der Sodapreise in den letzten Jahrzehnten war die Einführung des Ammoniaksodaverfahrens, welches auf der unter Druck erfolgenden Umsetzung des Chlornatriums mit Ammoniumdicarbonat beruht:

$$NaCl + HNH_4CO_3 = HNaCO_3 + NH_4Cl ;$$

so erhält man Natriumdicarbonat, welches beim Calciniren in gewöhnliches Natriumcarbonat übergeht. Dieses Verfahren ist in seinen Grundzügen schon im Jahre 1838 vorgeschlagen worden, aber erst in den 60er Jahren von Solvay mit Erfolg praktisch durchgeführt. Gegenwärtig wird in Deutschland die Hauptmenge der Soda nach dem Solvayverfahren gewonnen; ob die neuerdings in Angriff genommene Darstellung elektrolytischer Soda mit dem Ammoniakverfahren wird concurriren können, bleibt abzuwarten. Das Ammoniakverfahren erinnert insofern an die Schwefelsäurefabrikation, als in beiden Fällen theure Materialien (Ammoniak bezw. Salpetersäure) verwendet werden, um sehr wohlfeile Producte (Soda bezw. Schwefelsäure) darzustellen. Das Ammoniak muss natürlich aus den Laugen des Solvayprocesses wiedergewonnen werden, was mit Hülfe von Aetzkalk geschieht. In gut geleiteten

Fabriken gehen trotz der Flüchtigkeit des Ammoniaks kaum 5 kg Ammoniak bei der Darstellung von je 1000 kg Soda verloren.

Kleinere Mengen von Soda werden als Nebenproduct bei der Darstellung der Thonerde aus Kryolith gewonnen; auch die Verarbeitung der natürlichen Trona ist in Nordamerika wieder in grossem Maassstabe in Angriff genommen worden.

Verwendung der Carbonate des Natriums.

Praktische Verwendung findet das Natriumcarbonat zu häuslichen Reinigungszwecken, sowie zu einer grossen Zahl technischer Operationen, während das Natriumdicarbonat als ungemein mildes, nicht gerade unangenehm schmeckendes Alkali besonders zu medicinischen oder hygienischen Zwecken (Bullrich's Salz), sowie für Nahrungsmittel und Genussmittel Verwendung findet (Brausepulver, Backpulver); es ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und namentlich die „alkalischen Säuerlinge" verdanken ihre Wirkungen wesentlich dem Natriumdicarbonat.

Natriumsilicat.

Natriumsilicat ist ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natriums führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet (S. 516).

Natronwasserglas.

Lithium.

Zeichen Li. Atomgewicht, Li = 6,97. Moleculargewicht (aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet) Li = 6,97. Specifisches Gewicht 0,59. Schmelzpunkt 180°. In den meisten Salzen einwerthig.

Vorkommen.

Die Lithiumsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in geringen Mengen. Als Silicat findet sich das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, als Phosphat im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 kg Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des Frankenjura, in den Muschelkalken der Würzburger Gegend, in Meteoriten, in vielen Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabaksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Darstellung.

Man erhält das Metall aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stromes.

Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen Porcellantiegel über einem kräftigen Gasbrenner geschmolzen, und es werden dann die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie in das geschmolzene Chlorid eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer Kohlenspitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorid in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus

sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dergleichen abgelöst.

Eigenschaften.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 180° schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem, intensivem Lichte, aber erst, wenn es bis über 180° erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es, so wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, in Stickgas sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Lithiumoxyd.

Im Gegensatz zu den übrigen Alkalimetallen liefert das Lithium ein unschmelzbares, steinartiges, weisses Oxyd, Li_2O, welches nur langsam ohne Sauerstoffentwickelung in Wasser löslich ist; man erhält es durch längeres Glühen von Lithiumcarbonat im Wasserstoffstrome.

Lithiumhydrür.

Auch die Wasserstoffverbindung des Lithiums ist nach Guntz in ihrer Zusammensetzung von denjenigen der übrigen Alkalimetalle abweichend; er erhielt eine Verbindung LiH, die interessant ist als derjenige Körper, welcher von allen bekannten Substanzen bei der Zersetzung durch Wasser die grösste Wasserstoffmenge in Freiheit setzt, denn nach der Gleichung:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2$$

bilden sich aus 1 kg Lithiumhydrür 250 g oder rund 2,8 cbm Wasserstoff, die also im Luftballon gegen 3 kg zu tragen imstande sein würden. — Lithiumhydroxyd, LiOH, ist weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd.

Lithiumhydroxyd.

Lithiumnitrit und -nitrat.

Das Lithium zeichnet sich durch eine besonders starke Affinität zum Stickstoff aus, wovon wir bei der Darstellung des Argons (S. 237) Nutzen gezogen haben; erhitztes Lithium verbrennt im Stickgase mit Lebhaftigkeit (S. 160), und auch in der Kälte verwandelt sich das Metall allmählich vollständig in das Nitrid, Li_3N. Das Lithiumnitrat, $LiNO_3$, ist noch viel zerfliesslicher als das Natriumnitrat und kann mit drei Molecülen Krystallwasser in langen Prismen erhalten werden. Das Lithiumsulfat, $Li_2SO_4 + H_2O$, bildet glänzende, rhombische Säulen, die in heissem Wasser etwas schwerer löslich sind (29 : 100), als in eiskaltem (35 : 100).

Chlorlithium.

Chlorlithium, LiCl, krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfliesst an der Luft. In offenen Gefässen erhitzt, verliert es etwas Salzsäure und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Es verbindet sich mit Weingeist und mit vielen anderen organischen Substanzen zu krystallisirenden Producten und absorbirt bereits in der Kälte mit grosser Lebhaftigkeit Ammoniakgas; das sind Eigenschaften, welche ausserordentlich an Chlorcalcium erinnern. Das Lithiumsubchlorid, Li_2Cl, ist nach Guntz eine graue, sehr harte Masse.

Lithiumphosphat.

Das Verhalten der Lithiumsalze gegen Phosphate ist sehr charakteristisch, indem es von demjenigen der übrigen Alkalien vollkommen abweicht. Aehnlich den Schwermetallen bildet das Lithium nämlich mit der Phosphorsäure ein sehr schwer lösliches, äusserst beständiges, normales Phosphat, $Li_3PO_4 + {}^1/_2 H_2O$. Dieses normale Phosphat bildet sich unter Freiwerden von Schwefelsäure, wenn man Lithiumsulfat mit Dinatriumphosphat versetzt. Das so überaus charakteristische Salz bildet ein weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100° sein Krystallwasser vollständig verliert, und bedarf zur Lösung 2540 Theile reinen und 3920 Theile ammoniakhaltigen Wassers.

Lithiumcarbonat.

Auch das Lithiumcarbonat, Li_2CO_3, ist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; in heissem Wasser (100 g) lösen sich nur 0,8 g, in kaltem etwas mehr (1,5 g), sehr viel mehr in kohlensaurem Wasser (5,3 g). Diese Löslichkeit des Dicarbonats und Schwerlöslichkeit des Carbonats ist ein sehr interessanter Beweis dafür, dass das Lithium sich in seinen Eigenschaften stark den alkalischen Erden nähert. Das Lithiumcarbonat ist auch technisch das wichtigste Lithiumsalz. Es findet medicinische Anwendung, weil man die Heilkraft vieler Mineralwässer gegen harnsaure Diathese ihrem Lithiumgehalte zuschreibt. Lithium bildet im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen mit Harnsäure ein lösliches Salz, und daher ist die Möglichkeit, durch Einverleibung grosser Massen von Lithiumsalzen die gichtischen Harnsäureconcretionen in den Gelenken, Muskeln, sowie in der Niere oder in der Blase wieder als Lithiumsalz in Lösung zu bringen, in der That nicht ganz ausgeschlossen. Die Lithiumsalze haben eine so geringe physiologische Wirkung, dass nach dieser Hinsicht erhebliche Bedenken einer solchen Verwendung nicht im Wege stehen.

Anwendung.

Physiologische Wirkung der Alkalisalze.

Ausser den Salzen des Lithiums sind auch diejenigen des Kaliums physiologisch nicht indifferent; in grösseren Dosen wirken sie als Herzgifte. Die Salze des Natriums und Rubidiums sind dagegen ganz unschädlich; für die Einführung der Halogene Brom und Jod als Medicamente empfehlen sich besonders ihre Rubidiumverbindungen, während Bromnatrium und namentlich Jodnatrium etwas schwach zu wirken scheinen, was wohl mit ihrer geringeren elektrolytischen Dissociation und dem niedrigeren Moleculargewicht zusammenhängen mag.

Erkennung, Scheidung, Bestimmung der Alkalimetalle.

Zur Erkennung der Alkalimetalle ist neben der spectralanalytischen Prüfung das Platinchlorid das wichtigste Reagens, welches mit dem Kalium, Rubidium, Cäsium schwerlösliche, regulär krystallisirende, mit dem Natrium ein nicht minder charakteristisches, in Prismen krystallisirendes, leichtlösliches Doppelsalz bildet. So kann das Natrium leicht von dem Kalium und den kaliumähnlichen Metallen geschieden werden. Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Kaliums vom Rubidium ist dagegen nicht bekannt; um diese beiden neben einander zu bestimmen, ist man auf indirecte Methoden angewiesen; man bedient sich am besten der Telephonanalyse (s. unten). Die Scheidung des

Lithiums von den eigentlichen Alkalimetallen macht keine Schwierigkeiten, da das Lithium sehr stark abweichende Eigenschaften besitzt, die es den alkalischen Erden zugesellen: man kann eine Trennung auf die Löslichkeit des Chlorlithiums in Alkohol, sowie auf seine Fällbarkeit durch Natriumphosphat und durch Ammoniumcarbonat gründen.

Geschichtliches.

Im Alterthume waren von den Alkalien nur Kali und Natron bekannt, die im Orient als Neter, Bor, Borith bezeichnet und nicht immer streng aus einander gehalten wurden; in Aegypten unterschied man jedoch von dem gewöhnlichen Alkali ein „rothes Alkali" (nach der violettrothen Flammenfärbung, die dem Kalium zukommt?). In Rom wurden diese Alkalisorten, gleichgültig, ob sie weiche oder harte Seifen lieferten (Kali- und Natronseifen), als Nitrum bezeichnet; man bezog das Nitrum, soweit es ätzend war, in verschlossenen, durch Uebergiessen von Wachs gedichteten Kruken aus Steingut. 1756 legte Black den Unterschied zwischen milden und ätzenden Alkalien wissenschaftlich klar und 1758 lehrte Marggraff die genaue analytische Unterscheidung von Kali und Natron. 1817 entdeckte Arfvedson das Lithium im Petalit, 1861 fanden Bunsen und Kirchhoff Rubidium und Cäsium. Die Darstellung des metallischen Kaliums und Natriums aus den lange Zeit für einfache Stoffe gehaltenen Alkalien gelang Davy im Jahre 1807, die Isolirung des Lithiummetalles Davy und Brande 1820 durch den elektrischen Strom. Das Rubidium wurde von Bunsen bald nach der Entdeckung seiner Existenz auch im freien Zustande dargestellt, während das Cäsium, als das elektropositivste Metall, seiner Isolirung einen hartnäckigen Widerstand entgegensetzte, der erst 1881 von Setterberg überwunden wurde.

Alkalierdmetalle.

Die Gruppe der Alkalierdmetalle wird von drei einander sehr ähnlichen Elementen, dem Baryum, Strontium und Calcium, gebildet. Diese Metalle sind luftbeständiger, härter und schwerer (specifisches Gewicht 1,6 bis 3,6) als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Bildung ziemlich schwerlöslicher Hydroxyde und sind, wie das Lithium, durch die Unlöslichkeit ihrer normalen Phosphate und Carbonate, durch die Löslichkeit ihrer Dicarbonate ausgezeichnet. Besonders charakteristisch ist ferner für die alkalischen Erden, dass sie mit Schwefelsäure, Chromsäure, Borsäure, Flusssäure und Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche Verbindungen liefern. Wir beginnen die Besprechung dieser Gruppe mit dem Baryum, weil bei diesem Elemente die typischen Eigenschaften der Gruppe am stärksten ausgeprägt sind.

Baryum.

Synonyma: Plutonium; Metall des Schwerspaths (Terra ponderosa).

Zeichen Ba. Atomgewicht Ba = 136,40. Moleculargewicht Ba = 136,40. Specifisches Gewicht 3,6. In seinen Salzen zweiwerthig.

Die wesentlichsten Mineralien, in denen das Baryum vorkommt und aus denen die Barytverbindungen gewonnen werden, sind der Schwerspath und der Witherit. Mit Mangan verbunden findet es sich im Psilomelan, als Silicat im Harmotom. Pflanzen und Thiere nehmen Barytverbindungen nur ungern auf; Spuren davon hat man in Schalen von Seethieren und in Pflanzenaschen aufgefunden.

Vorkommen.

Baryummetall bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbaryum; man stellt es aber viel bequemer durch Destillation von Baryumamalgam im Wasserstoffstrome dar, wobei das schwer schmelzbare, schwer flüchtige, gelbe Baryummetall im Rückstande verbleibt. Baryum bildet mit Platin eine gelbe, spröde Legirung; das Baryumamalgam erhält man, indem man in eine heiss gesättigte Chlorbaryumlösung bei 93° Natriumamalgam einträgt und das Product nach dem Abgiessen der Salzlösung durch Kneten mit kaltem Wasser von Natrium befreit.

Darstellung.

Baryum mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Das Baryum bildet zwei verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff, die wir bereits gelegentlich eines technischen Verfahrens zur Darstellung von Sauerstoff kennen gelernt haben (S. 101). Das Baryumoxyd, $BaO = 152{,}28$, entsteht beim Glühen von Baryumnitrat und bei der Reduction von Baryumcarbonat mit Kohle:

Baryumoxyd.

$$BaCO_3 + C = BaO + 2\,CO\,;$$

es bildet eine gesinterte Masse, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung sofort vereinigt und daher eines der wirksamsten Trockenmittel ist. Baryum lässt sich auch in Würfeln krystallisirt erhalten und zeigt dann das specifische Gewicht 5,7. Baryumsuperoxyd wird durch gelindes Glühen von Baryumoxyd oder von Baryumhydroxyd im Luftstrome dargestellt; es ist weiss und luftbeständig, dient zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd (S. 154) und bildet mit Wasser ein Hydrat $BaO_2 + 8\,H_2O$ oder $Ba(OH)_4 + 6\,H_2O$ (s. unten).

Baryumsuperoxyd.

Das Baryumhydroxyd oder Barythydrat, $Ba(OH)_2 = 170{,}16$, wird durch Kochen von Schwefelbaryumlösung mit Kupferoxyd dargestellt:

Baryumhydroxyd.

$$BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS\,.$$

Baryumhydroxyd schmilzt in gelinder Glühhitze, aber verliert bei Luftabschluss auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist es leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheiden sich Blätter oder grosse prismatische Krystalle, $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$, ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, und verwandeln sich in Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$. Das krystallisirte Barythydrat ist schon in drei Theilen siedenden Wassers, aber erst in 20 Theilen kalten Wassers löslich; aus concentrirten Barytsalzlösungen krystallisirt es auf Zugabe von Aetzalkalien, aber nicht auf Zugabe von Ammoniak.

Baryt-wasser.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von Baryumcarbonat, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auf diese Weise wird durch blosses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich alles Baryum niedergeschlagen.

Baryum-superoxyd-hydrat.

Zur Darstellung des Baryumsuperoxydhydrats, $Ba(OH)_4 + 6 H_2O$, wird eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase mit 30 g gepulvertem Baryumoxyd beschickt, im Verbrennungsofen mässig erhitzt und ein rascher Strom mit concentrirter Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffs darüber geleitet. Das erkaltete und mit etwas Wasser zerriebene Superoxyd trägt man in 50 ccm auf 0° abgekühlte, verdünnte Salzsäure ein, filtrirt die noch schwach saure Lösung und lässt sie in 500 ccm auf 0° abgekühltes, kalt gesättigtes Barytwasser einfliessen. Der abgeschiedene, aus flimmernden Krystallblättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Eiswasser ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Verbindungen des Baryums mit den übrigen Metalloiden.

Baryum-nitrat.

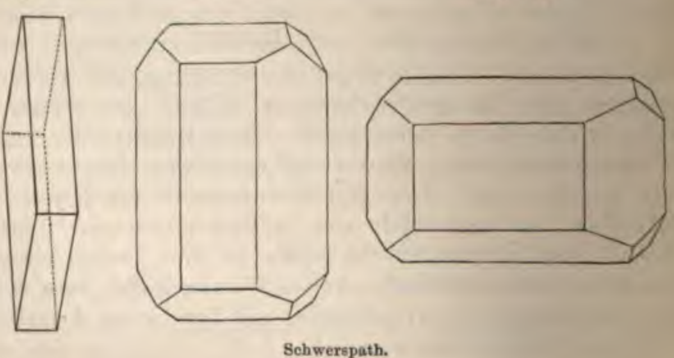
Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, erhält man durch Neutralisation von Schwefelbaryumlösung mit verdünnter Salpetersäure oder Umsatz von Chlorbaryum mit Chilisalpeter. Das Baryumnitrat bildet glänzende Octaëder, die sich im dreifachen Gewichte heissen und im zwölffachen Gewichte kalten Wassers auflösen. In Säuren und säurehaltigem Wasser ist es viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt.

Schwefel-baryum.

Schwefelbaryum, BaS, erhält man durch Reduction von Baryumsulfat mit Kohle. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aetzbaryts, des Baryumnitrats und des Chlorbaryums. Grauweisse, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerfällt:

$$2 BaS + 2 H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2 .$$

Fig. 242. Fig. 243. Fig. 244.



Schwerspath.

Baryumsulfat findet sich als Schwerspath in gewöhnlich sehr rossen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Künstch durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure darestellt, bildet es ein weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und eruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in äuren.

Baryumsulfat, Schwerspath.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird es zu chwefelbaryum reducirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht s in kohlensaures Baryum über:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4 ;$$

eniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den ösungen kohlensaurer Alkalien.

Baryumsulfat wird als weisse Farbe unter dem Namen Pergamenteiss oder „*blanc fixe*“ in der Papier- und Cartonfabrikation verendet.

Pergamentweiss.

Baryumpersulfat, $Ba(SO_4)_2 + 4H_2O$, aus Ammoniumpersulfat mit arythydrat erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösung zeretzt sich bald unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Baryumulfat.

Baryumpersulfat.

Chlorbaryum, $BaCl_2$, gewinnt man durch Umsatz von Schwefelaryumlösung mit Chlormagnesiumlauge:

Chlorbaryum.

$$BaS + MgCl_2 + 2H_2O = BaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S .$$

Wasserfrei stellt es eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, n Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt eim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2H_2O$, in wasserhellen, luftbeständigen, rhombischen Tafeln vom specifischen Gewicht 3,05. 100 g Wasser lösen bei 10° 33,4 g krystallisirtes Chlorbaryum, bei Siedehitze (104°) dagegen 60 g.

Das Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$, wird aus Kaliumchlorat n der Weise dargestellt, dass man das Kalium durch Schwefelsäure nd Aluminiumsulfat unter Alkoholzusatz zur Abscheidung bringt und ie entstehende Chlorsäurelösung mit Barythydrat neutralisirt. Es ildet wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem eschmack, in Wasser leicht löslich, ertheilt den Flammen eine schön rüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig.

Baryumchlorat.

Um das normale Baryumphosphat $Ba_3(PO_4)_2$ zu erhalten, muss an Barytsalze bei Gegenwart von freiem Ammoniak mit Alkaliosphaten versetzen; es fällt amorph. Das Phosphat $BaHPO_4$ erhält an durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit phosphorsaurem atrium als weissen, schweren, krystallinischen, in Wasser unlöslichen, Salz- und Salpetersäure aber löslichen Niederschlag.

Baryumphosphat.

Baryumcarbid, BaC_2, bildet sich neben Magnesia als graues, aorphes, poröses Product beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit aryumcarbonat und Kohle.

Baryumcarbid.

26 g Baryumcarbonat, 10,5 g Magnesiumpulver, 4 g ausgeglühte Retortenkohle werden in einer eisernen Flasche von 700 ccm Inhalt, die mit einem 30 cm langen und 2 cm weiten Rohre versehen ist, in einen rothglühenden Ofen gebracht. Nach einigen Minuten tritt die Reaction:

$$BaCO_3 + 3Mg + C = BaC_2 + 3MgO$$

unter Funkensprühen ein. Die Flasche wird dann aus dem Ofen genommen und, nachdem das Rohr luftdicht verschlossen ist, durch Aufspritzen von Wasser rasch abgekühlt.

Mit Wasser zersetzt sich das Baryumcarbid sehr lebhaft unter Entwickelung von Acetylengas:

$$BaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ba(OH)_2 .$$

Baryumcarbonat.

Baryumcarbonat, $BaCO_3$, bildet als Witherit glänzende rhombische Krystalle und fällt als weisses Pulver beim Eingiessen einer Chlorbaryumlösung in überschüssiges Ammoniumcarbonat. Man reinigt den Niederschlag durch Auskochen mit siedendem Wasser. Es schmilzt erst bei stärkster Weissgluth und giebt dabei nur sehr langsam Kohlensäure ab.

Kieselfluorbaryum.

Kieselfluorbaryum, $BaSiF_6$, fällt aus Barytsalzlösungen bei Zugabe von Kieselfluorwasserstoffsäure als krystallinisches Pulver (Unterschied von Strontium- und Calciumsalzen), welches beim Glühen Fluorsilicium abgiebt und in das ebenfalls schwer lösliche Fluorbaryum, BaF_2, übergeht.

Strontium.

Zeichen Sr. Atomgewicht Sr = 86,95. Specifisches Gewicht 2,5.

Vorkommen.

Das Strontium kommt in der Natur viel seltener als das Baryum vor. Als Carbonat begleitet es das Calcium (im Arragonit, Kalkspath, Emmonit) und kommt auch als selbständiges Mineral (Strontianit) vor. Sein Sulfat führt den mineralogischen Namen Cölestin, begleitet auch in isomorpher Mischung den Schwerspath (Barytocölestin). Auch die aus Calciumsulfat bestehenden Mineralien enthalten jedoch nicht selten Spuren von Strontium.

Strontiummetall, Oxyde, Hydroxyde.

Strontiummetall ist etwas leichter schmelzbar als Baryummetall und von hellerer Farbe als Calciummetall. Strontiumoxyd, SrO, kann in Würfeln vom specifischen Gewicht 4,75 krystallisirt erhalten werden und hat geringere Neigung unter Bildung des Superoxyds SrO_2 Sauerstoff zu absorbiren, als die entsprechende Baryumverbindung. Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, ist in heissem Wasser leichter, in kaltem Wasser schwerer löslich als Baryumhydroxyd (bei 0° lösen 100 g Wasser 1 g, bei 100° 42 g des krystallisirten Hydroxyds $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, welches dem krystallisirten Barythydrat analog zusammengesetzt ist, aber viel leichter verwittert). Auch das Strontiumsuperoxydhydrat, $Sr(OH)_4 + 6H_2O$, ist dem Baryumsuperoxydhydrat analog zusammengesetzt und isomorph. Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, unterscheidet sich übrigens von dem Baryumhydroxyd auch dadurch, dass es beim heftigen Glühen unter Luftabschluss Wasser verliert und in Strontiumoxyd SrO übergeht.

Ein Calciumsuperoxyd CaO_2 von sehr geringer Beständigkeit kann durch Entwässern seines Hydrates bei 130° oder durch längeres Erhitzen von Calciumcarbonat im Sauerstoffstrome bei etwa 600° erhalten werden.

Calcium-superoxyd.

Gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Das so erhaltene Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2 = 73,54$, bildet ein zartes, weisses Pulver, schmeckt kaustisch, reagirt alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenngleich schwierig, löslich. Die wässerige Auflösung, die den Namen Kalkwasser führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlösliches kohlensaures Calcium niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Calciumhydroxyd ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Calciumhydroxyd in Wasser, das Kalkwasser. Dies ist in der That die Methode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und wird daher im Grossen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalkes, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt.

Calcium-hydroxyd. Kalkwasser. Kalkmilch. Kalk-löschen.

Das Calciumsuperoxydhydrat, $Ca(OH)_4$, krystallisirt, wie die entsprechenden Verbindungen des Baryums und des Strontiums, mit 6 Molecülen Krystallwasser und wird aus Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd mit Kalkwasser erhalten.

Calcium-superoxyd-hydrat.

Verbindungen des Calciums mit den übrigen Metalloiden.

Calcium verbindet sich bei Rothgluth sehr lebhaft mit Stickgas unter Bildung von Calciumnitrid, Ca_3N_2, welches sich mit Wasser in Ammoniak und Calciumhydroxyd zersetzt:

Calcium-nitrid.

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Ca(OH)_2.$$

Mit diesem Calciumnitrid Ca_3N_2 darf nicht das Stickstoffcalcium CaN_6 verwechselt werden, welches durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure mit Calciumcarbonat erhalten wird.

Das Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, haben wir bereits als Trockenmittel für Stickoxyde kennen gelernt (S. 190). Es ist in der That äusserst hygroskopisch und zerfliesslich, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Man erhält es durch Neutralisation von Salpetersäure mit Calciumcarbonat; aus der sehr stark eingeengten Lösung krystallisirt es in der Kälte monoklin mit 4 Molecülen Krystallwasser.

Calcium-nitrat.

sofort zu Calciumcarbid verbindet. Es wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefässen, sowie durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium. Man erhält so eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann.

Eigenschaften.

Calcium besitzt eine gelbe Farbe, vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspaths und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr ductil, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich lange Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt in der Rothgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch im Chlor-, Brom- und Jodgase verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es leicht gelöst, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen.

Atomgewicht des Calciums.

Das Atomgewicht des Calciums ist noch nicht mit äusserster Genauigkeit bekannt; während die älteren Bestimmungen von Erdmann und Marchand gleich den noch früheren von Berzelius, sowie von Dumas und von Marignac höhere Werthe ergeben hatten, berechnet Herzfeld aus seinen neuen Versuchen (1897) das Atomgewicht Ca = 39,67.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Calciumoxyd.

Beim Verbrennen von Calcium bildet sich ausschliesslich ein Calciummonoxyd, CaO = 55,66, welches beim Erhitzen bei keiner Temperatur mehr Sauerstoff aufnimmt. Im elektrischen Ofen wird es bei 2500° krystallinisch, schmilzt bei etwa 3000° zu einer beweglichen Flüssigkeit und verdampft erst bei noch höherer Temperatur. Das Calciumoxyd ist also ein hervorragend glühbeständiger Körper. Man stellt es durch Glühen von reinem Calciumcarbonat dar, welches Kohlendioxyd weit leichter abgiebt, als das Strontiumcarbonat oder gar das Baryumcarbonat. Trotzdem bedarf es eines hohen und anhaltenden Erhitzens, um auf diese Art ein ganz kohlensäurefreies Calciumcarbonat zu gewinnen; die Umwandlung wird aber ausserordentlich erleichtert und beschleunigt durch die Anwesenheit von Reductionsmitteln.

Technisch gewinnt man daher das Calciumoxyd durch Erhitzen von Calciumcarbonat (Kalkstein, Marmor, Muschelkalk, Austernschalen) bei Gegenwart brennender Kohle. In dem heissesten Theile der Kalköfen wird dabei das durch Dissociation entstehende Kohlendioxyd sofort zu Kohlenoxyd reducirt, welches in dem oberen Theile des Ofens wieder zu Kohlendioxyd verbrennt und dabei zur Vorwärmung des Gemisches von Kalkstein und Kohle dient.

Gebrannter Kalk.

Der so erhaltene gebrannte Kalk oder gebrannte Marmor ist eine weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaction, zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Nach Herzfeld wird aber auch reiner kieselsäurefreier Kalk schon gegen 1650° durch Zusammensintern porcellanartig und damit gegen Luft und Wasser ziemlich widerstandsfähig.

Ein Calciumsuperoxyd CaO_2 von sehr geringer Beständigkeit kann rch Entwässern seines Hydrates bei 130° oder durch längeres Erhitzen von lciumcarbonat im Sauerstoffstrome bei etwa 600° erhalten werden.

Calcium-superoxyd.

Gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser ergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd alkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. s so erhaltene Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2 = 73{,}54$, bildet ein rtes, weisses Pulver, schmeckt kaustisch, reagirt alkalisch und rliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, nngleich schwierig, löslich. Die wässerige Auflösung, die den men Kalkwasser führt, schmeckt und reagirt alkalisch und ht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst wesene Kalk als unlösliches kohlensaures Calcium niederschlägt und ines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohl- rschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung s Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds forderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte Kalk- ilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Calciumhydroxyd und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Calcium- ydroxyd in Wasser, das Kalkwasser. Dies ist in der That die ethode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient. as Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und ird daher im Grossen dargestellt. Diese Darstellung wird das öschen des Kalkes, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter alk genannt.

Calcium-hydroxyd.

Kalkwasser.

Kalkmilch.

Kalk-löschen.

Das Calciumsuperoxydhydrat, $Ca(OH)_4$, krystallisirt, wie die ent- prechenden Verbindungen des Baryums und des Strontiums, mit 6 Molecülen rystallwasser und wird aus Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd it Kalkwasser erhalten.

Calcium-superoxyd-hydrat.

Verbindungen des Calciums mit den übrigen Metalloiden.

Calcium verbindet sich bei Rothgluth sehr lebhaft mit Stickgas unter ildung von Calciumnitrid, Ca_3N_2, welches sich mit Wasser in Ammoniak nd Calciumhydroxyd zersetzt:

Calcium-nitrid.

$$Ca_3N_2 + 6\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,Ca(OH)_2.$$

Mit diesem Calciumnitrid Ca_3N_2 darf nicht das Stickstoffcalcium CaN_6 erwechselt werden, welches durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure it Calciumcarbonat erhalten wird.

Das Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, haben wir bereits als Trocken- ittel für Stickoxyde kennen gelernt (S. 190). Es ist in der That usserst hygroskopisch und zerfliesslich, in Wasser und in Alkohol sehr eicht löslich. Man erhält es durch Neutralisation von Salpetersäure mit Calciumcarbonat; aus der sehr stark eingeengten Lösung kry- stallisirt es in der Kälte monoklin mit 4 Molecülen Krystallwasser.

Calcium-nitrat.

Schwefelcalcium.

Schwefelcalcium CaS erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblichweisse, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Calciumhydrosulfid.

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist neben Schwefelarsen der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, einer salbenartigen Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Rhusma.

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war.

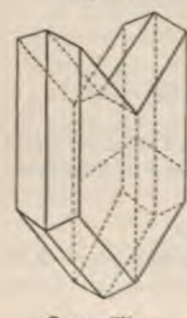
Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, wird neben Calciumthiosulfat beim Kochen von Calciumhydroxyd und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung des Wasserstoffpersulfids (S. 282).

Calciumsulfat.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, findet sich in der Natur namentlich in Begleitung des Steinsalzes in compacten rhombischen Krystallen als Anhydrit und kann durch Zusammenschmelzen von 100 g Kaliumsulfat mit 500 g wasserfreiem Chlorcalcium künstlich erhalten werden. Die gewöhnliche Form, in der man das Calciumsulfat durch doppelte Umsetzung erhält, ist aber diejenige, welche in der Natur als Gyps (Gypsspath, Selenit, Lapis specularis, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster, Gypsstein) in grossen monoklinen Krystallen vorkommt, die häufig Zwillingsbildung zeigen (Figur 245) und die Zusammensetzung $CaSO_4 + 2\,H_2O$ besitzen. Der Gyps bildet sich, sobald lösliche Kalksalze mit löslichen Sulfaten oder mit freier Schwefelsäure zusammenkommen, und entsteht als nahezu werthloses Nebenproduct bei vielen chemischen Processen in der Industrie (z. B. in der Farbentechnik beim Neutralisiren von Sulfurirungsmassen mit Kalkmilch). 1 kg Wasser löst bei 0° und ebenso bei 100° kaum 2 g Gyps, bei 35° aber gegen $2^1/_2$ g, so dass bei dieser Temperatur ein Löslichkeitsmaximum besteht. Beim Erhitzen auf 110° verliert der Gyps $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser und geht in den Körper $2\,CaSO_4 + H_2O$ über, welcher nach Hoppe-Seyler auch durch Erhitzen von Gyps mit Wasser unter Druck bei 150° in seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten werden kann. Diese Verbindung, die häufig im Kesselstein der Dampfkessel vorkommt, nimmt in fein gepulvertem Zustande in der Kälte unter spontaner Er-

Fig. 245.



Gypszwilling.

wärmung ziemlich rasch wieder Wasser auf und geht in harte Gypsmassen über. Der **gebrannte Gyps** findet daher vielfache technische Verwendung zu Abgüssen und Stuckarbeiten, die aber der dauernden Einwirkung von Wasser nicht widerstehen, wenn sie nicht mit Paraffin oder ähnlichen wasserunlöslichen Substanzen getränkt werden.

Stuckaturarbeiten.

Die Technik der Stuckaturarbeiten ist im Allgemeinen die, dass man die Vorlagen mit einer elastisch erstarrenden warmen Leimmasse umgiesst. Nach dem Erkalten wird die Leimmasse zerschnitten, aus einander gebogen, die Vorlage herausgenommen und die so entstandene Hohlform mit frisch angerührtem Gypsbrei gefüllt.

Todtgebrannter Gyps.

Erhitzt man den Gyps beim Brennen zu hoch, so verliert er auch das letzte halbe Molecül Wasser; das so entstandene ganz wasserfreie Calciumsulfat geht mit Wasser nur sehr langsam wieder in Gyps über und ist daher zu Stuckaturarbeiten untauglich (todtgebrannter Gyps).

Doppelsalze des Calciumsulfats.

Calciumsulfat bildet mit Kaliumsulfat und namentlich mit Rubidiumsulfat sehr beständige schwer lösliche Doppelsalze. Aehnliche Doppelsalze spielen bei der Herstellung des **Hartmarmors** eine Rolle. Dieser Kunststein wird gewonnen, indem man Gypssteinblöcke in bearbeitetem Zustande brennt und dann in einer Lösung von Kaliumdisulfit, $KHSO_3$, liegen lässt, wodurch sie eine grosse Härte und hohe Politurfähigkeit gewinnen.

Hartmarmor.

Calciumsulfit.

Calciumsulfit, $CaSO_3$, ist ein unlösliches Salz, welches mit 2 Molecülen Wasser krystallisirt; seine Lösung in schwefliger Säure, das **Calciumdisulfit**, $CaH_2(SO_3)_2$, findet technische Verwendung als Antisepticum, z. B. in der Stärkefabrikation.

Chlorcalcium.

Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Calcium in Salzsäure als Rückstand bei der Bereitung des Kohlendioxyds (S. 422).

Von der bei der Kohlensäureentwickelung aus Marmor und roher Salzsäure hinterbleibenden Lauge, welche mit überschüssigem Marmor nicht mehr reagirt, wird 1 Liter erwärmt, mit Kalkmilch aus 35 g Aetzkalk in einem 2 Liter fassenden eisernen Topfe gefällt und nach dem Aufkochen der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und verdampft es unter Nachgiessen in einer nur $1/2$ Liter fassenden Porcellanschale auf dem Gasofen. Sobald sich eine Salzhaut bildet, macht man die Flammen kleiner, giebt etwas rauchende Salzsäure zu und lässt ohne Umrühren ruhig stehen, so dass die Masse erst im Laufe von vier bis fünf Stunden völlig trocken wird. Nun löst man mit Hülfe eines Messers das poröse Chlorcalcium vorsichtig von der Schale los, zerschlägt die grossen Stücke noch heiss in einer angewärmten Reibschale, sortirt die Stückchen möglichst rasch nach ihrer Korngrösse mittelst einiger Siebe von 1 bis 5 mm Maschenweite und füllt sie sofort in gut schliessende Präparatenfläschchen ein.

Das so erhaltene wasserfreie **Chlorcalcium** bildet eine weisse poröse Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der Luft etwas Salzsäure verliert, so dass dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft

an und zerfliesst. Wegen dieser wasserentziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt $CaCl_2 + 6H_2O$ in hexagonalen, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von — 48°. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Calcium-oxychlorid.

Ein Calciumoxychlorid, Cl—Ca—O—Ca—OH + $7H_2O$, scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lauge von der Chlorcalciumdarstellung mitunter in langen, durchsichtigen, nicht luftbeständigen Prismen ab.

Calcium-hypochlorit.

Das Calciumhypochlorit, $Ca(OCl)_2 + 4H_2O$, wird durch starkes Abkühlen einer concentrirten wässerigen Chlorkalklösung in federförmigen Krystallen erhalten. Es bildet den wirksamen Bestandtheil des Chlorkalks oder Bleichkalks, welcher eine ausgedehnte technische Anwendung zur Desinfection, als Oxydationsmittel, zur Bleicherei, zur Darstellung von Sauerstoff (S. 101), von Chlorgas (S. 297), von unterchloriger Säure (S. 308), von Stickgas (durch Erwärmen mit Ammoniak) findet. Chlorkalk wird dargestellt durch Sättigen von schwach feuchtem Calciumhydroxyd mit Chlorgas in besonderen hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kammern (Chlorkalkkammern). Seine Prüfung geschieht durch Bestimmung des daraus erhältlichen Chlor- oder Sauerstoffgases; guter Chlorkalk enthält 25 bis 44 Procent wirksames Chlor. Ausser Calciumhypochlorit nimmt man im Chlorkalk basisches Hypochlorit, HO—Ca—OCl, und die Verbindung Cl—Ca—OCl an; ferner ist im Chlorkalk stets Chlorcalcium, $CaCl_2$, und meist auch Calciumoxychlorid enthalten. Chlorkalk lässt sich nur in geschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren, da er durch die Kohlensäure der Luft bereits gespalten wird.

Chlorkalk.

Fluorcalcium.

Fluorcalcium, CaF_2, findet sich in der Natur als Flussspath in wohl ausgebildeten Krystallen des regulären Systems (Figur 246) oder in derben, dichten Massen, theils farblos durchsichtig und von lebhaftem Glasglanze, theils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Fluorescenzfarben. Fluorcalcium findet sich auch als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes, auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Fig. 246.

Flussspath.

Künstlich erhält man Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flusssäure als weisses körniges Pulver. Fluorcalcium

dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Flussmittel bei der Verhüttung von Erzen angewandt.

Phosphorcalcium.

Phosphorcalcium, CaP, befindet sich in dem dunklen, harten, regenbogenfarbig schillernden Producte, welches man beim Glühen von Aetzkalk im Phosphordampf erhält; es dient zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff (S. 364). Den Bildungsvorgang giebt **Thénard** durch folgende Gleichung wieder:

$$7\,CaO + 7\,P = Ca_2P_2O_7 + 5\,CaP\,.$$

Zu einem etwa 6½ cm breiten und 12 cm hohen Tiegel aus dichtem, schwer schmelzbarem Thon lasse man aus 2 mm starkem Eisenblech einen runden Deckel schneiden, der in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung von 2,5 cm Durchmesser besitzt, in welche ein 30 cm langes Eisenrohr passt. An dem oberen Ende dieses Eisenrohres befestigt man ein nur wenig dünneres, dünnwandiges Glasrohr von 15 ccm Länge[1]). Nachdem man dieses Eisenrohr senkrecht in den Tiegel gestellt hat, füllt man letzteren mit 100 g gebranntem Marmor in haselnussgrossen Stückchen, setzt den Deckel auf und erhitzt im Rössler'schen Glühofen (S. 457). Nachdem der Tiegel zum Rothglühen gekommen ist, wirft man 65 g Stangenphosphor in sorgfältig abgetrockneten Stücken von je 5 bis 10 g Gewicht durch das Glasrohr ein. Sofort nach dem Einwerfen jedes Stückes Phosphor verschliesst man das Glasrohr mit einem mit Handgriff versehenen Kork. Die Einwirkung des Phosphors auf den Kalk giebt sich jedesmal dadurch kund, dass aus dem Schornsteine des Ofens etwas Phosphorpentoxyd in Form einer weissen Rauchwolke entweicht. Bleibt die Reaction aus, so hebt man das Eisenrohr ein wenig in die Höhe, um dem Phosphor den Eintritt in den Tiegel zu ermöglichen. Während anfangs nur minimale Mengen von Phosphor der Reaction entgehen, zeigt sich das Ende der Operation durch das Auftreten starken Qualms an. Dann löscht man die Flamme, hebt den Tiegel heraus und füllt das Product gleich nach dem Erkalten noch handwarm in ein gut schliessendes Präparatenglas. Ausbeute 140 g.

Calciumphosphate.

Die fünfbasische Orthophosphorsäure, $P(OH)_5$ (S. 354), bildet keine normalen Salze; wohl aber ist ein Calciumsalz bekannt, welches sich von der um ein halbes Molecül Wasser ärmeren achtbasischen Phosphorsäure, $(HO)_4P{-}O{-}P(OH)_4$, ableitet, deren Analogon die krystallisirte Arsensäure, $(HO)_4As{-}O{-}As(OH)_4$, ist (S. 388). Dieses **achtbasische Calciumphosphat**, $Ca_4P_2O_9$, krystallisirt aus dem Schmelzflusse sehr schön und bildet den Hauptbestandtheil der **Thomasschlacke** (S. 357). Das **Tricalciumphosphat**, $Ca_3(PO_4)_2$, fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung mit Natrium-

Tetracalciumphosphat. Tricalciumphosphat.

[1]) Zu diesem Zwecke wickelt man um das Glasrohr etwas dünne Asbestschnur und dreht dieselbe in das Eisenrohr ein, nachdem man den Asbest vorher mit Wasserglas befeuchtet hat. Die Fugen werden mit einem breiförmigen Gemisch von gepulvertem Braunstein und Wasserglas verstrichen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Das Glasrohr muss eine genügende Weite besitzen, um den Phosphorstangen bequem den Durchgang zu ermöglichen.

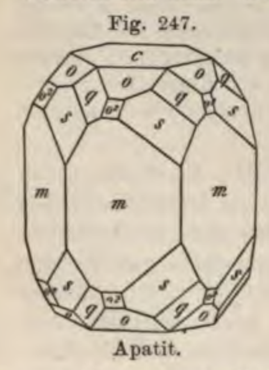
phosphat; es bildet den Hauptbestandtheil der Osteolithe, Coprolithe, Phosphorite und der Knochenasche; letztere besteht aus 80 Procent Tricalciumphosphat und 20 Procent Calciumcarbonat. Das **Dicalciumphosphat**, $CaHPO_4$, wird durch Chlorcalcium aus einer Lösung von Dinatriumphosphat am besten bei Gegenwart von etwas Essigsäure als in Wasser unlöslicher, in Ammoniumnitratlösung leicht löslicher krystallinischer Niederschlag von wechselndem Wassergehalt erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser in Tricalciumphosphat verwandelt, indem das leicht lösliche **Monocalciumphosphat**, $CaH_4(PO_4)_2$, in Lösung geht. Monocalciumphosphat wird im Grossen zu Düngezwecken, sowie zur Phosphorbereitung (S. 373) aus den natürlichen Calciumphosphaten durch Aufschliessen mit Schwefelsäure gewonnen, meist aber in ganz roher Form zusammen mit dem bei der Reaction sich bildenden Calciumsulfat als **Superphosphat** in den Handel gebracht. **Doppelsuperphosphat** ist ein reineres, von der Hauptmasse des Gypses getrenntes Monocalciumphosphat. Reines Monocalciumphosphat ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen, die stark sauer reagiren.

Dicalciumphosphat. Monocalciumphosphat.

Doppelsalze des Calciumphosphats mit Fluorcalcium und mit Chlorcalcium treten in der Natur gesteinsbildend auf; für Landwirthschaft und Industrie haben namentlich die **Floridaphosphate** grosse Bedeutung erlangt. Das wichtigste dieser Doppelsalze ist der hexagonal krystallisirende **Apatit**, $Ca_5(PO_4)_3F$ (Figur 247), in dem das Fluor ganz oder theilweise durch Chlor vertreten sein kann. Dem Apatit kommt folgende Constitutionsformel zu:

Doppelsalze des Calciumphosphats. Apatit.

Fig. 247.



Apatit.

```
       O
O=P<—O >Ca
      \O
       O >Ca
      /O
O=P<—O—Ca—F
      \O
       O >Ca
      /O
O=P<—O >Ca
      \O
```

Arsensaures Calcium kommt im Mineralreiche von der Formel $HCaAsO_4 + 2^1/_2 H_2O$ als **Pharmakolith**, von der Formel $HCaAsO_4 + H_2O$ als **Haidingerit** vor.

Arsensaures Calcium.

Metaborsaures Calcium, $Ca(BO_2)_2$, findet sich als **Borocalcit**, der **Boronatrocalcit** enthält Calciumborat neben Natriumborat.

Borsaures Calcium.

Das **Calciumcarbid**, CaC_2, ist neuerdings ein sehr wichtiges technisches Product geworden, welches zur Darstellung des als Intensivleuchtgas benutzten Acetylens dient (S. 441). Zur Darstellung im Grossen trägt man in den elektrischen Ofen ein inniges Gemenge von

Calciumcarbid.

100 kg gepulvertem Aetzkalk mit 60 kg trockenem Koksstaub schaufelweise in ziemlich kleinen Portionen ein; der Ofen muss dabei durch eine Maschine mit Strom gespeist werden, welche gegen die ausserordentlichen Schwankungen in der Leitfähigkeit und selbst gegen ein völliges Abreissen des Flammenbogens möglichst ist unempfindlich und einen constanten Strom von grosser Intensität bei etwa 50 Volt Spannung liefert. Calciumcarbid besitzt in reinem Zustande krystallinische Structur, zeigt bunte Oberflächenfarben und bildet harte, undurchsichtige Stücke vom specifischen Gewicht 2,3. Während es durch feuchte Luft und durch Wasser sofort zersetzt wird, greift concentrirte Schwefelsäure das Product nicht an. Man prüft das Calciumcarbid auf seinen Gehalt, indem man das bei der Einwirkung von Wasser entwickelte Acetylengas (S. 441) entweder volumetrisch durch Messen über Kochsalzlösung oder analog der Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsmethode (S. 430) durch Gewichtsabnahme bestimmt.

Calciumcarbonat.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, ist in der Natur ausserordentlich verbreitet und krystallisirt hexagonal hemiëdrisch als Kalkspath, der auch wegen seiner Doppelbrechung Doppelspath genannt wird (Figur 248 und 249), oder rhombisch als Arragonit (Figur 250). Gesteinsbildend tritt das Calciumcarbonat auf als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in Tropfsteinhöhlen die sogenannten

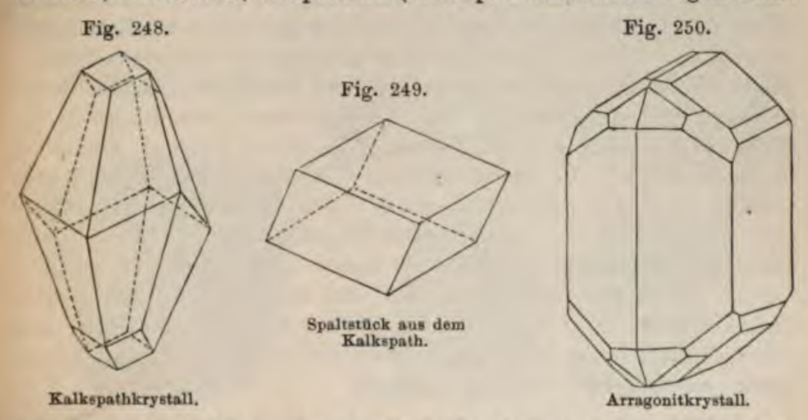


Fig. 248. Kalkspathkrystall.

Fig. 249. Spaltstück aus dem Kalkspath.

Fig. 250. Arragonitkrystall.

Stalaktiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modificationen haben entweder krystallinische Structur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreiche findet es sich stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Calciumsalze durch den Process der Einäscherung entstanden. Im Thierreiche ist es der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skelettes der wirbellosen Thiere.

Reines Calciumcarbonat erhält man künstlich durch Fällen von

Chlorcalciumlösung mit Ammoniumcarbonat unter Zusatz von Ammoniak als krystallinisches Pulver, welches im specifischen Gewichte (2,72) mit dem Kalkspath übereinstimmt, während künstlicher Arragonit vom specifischen Gewicht 2,95 sich beim Kochen von Calciumdicarbonatlösungen ausscheidet[1]. Calciumcarbonat ist nahezu unlöslich in Wasser (ein Liter Wasser nimmt kaum 20 mg auf), aber löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Ein Liter Wasser löst bei 10°, wenn er unter gewöhnlichem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt wird, 0,88 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumcarbonat; solche Lösungen enthalten Calciumdicarbonat:

$$CaH_2(CO_3)_2 \quad \text{oder} \quad HO-CO-O-Ca-O-CO-OH\ ,$$

ein Salz, welches fast in jedem Quellwasser vorhanden ist und diesem seinen angenehmen erfrischenden Geschmack verleiht. Der Gaylussit ist das Natriumsalz $CaNa_2(CO_3)_2 + 5\,H_2O$.

Calciumsilicid.

Siliciumdioxyd und Calciumoxyd, mit der berechneten Menge Kohlenstoff im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen, ergeben ein krystallisirtes Calciumsilicid.

Calciumsilicat.

Von natürlichen Silicaten des Calciums ist in erster Linie der Wollastonit, $CaSiO_3$, zu erwähnen; wasserhaltige Silicate des Calciums sind der Xonaltit, Okenit, Pyrolit; Fluor, Kalium und Ammonium enthält ausserdem der Apophyllit (S. 211); Doppelsalze von Calciumsilicat und -borat kommen als Datolith und Botryolith vor. Ausserdem spielt das Calciumsilicat eine wesentliche Rolle in der Zusammensetzung des Glases.

Glas.

Beim Erkalten glasartig erstarrende Schmelzen geben die sauerstoffreichen Oxyde mehrerer Metalloide (Siliciumdioxyd, Borsesquioxyd, Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd), wenn man in der Glühhitze Metalloxyde (Kali, Natron, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd) in ihnen auflöst. In der praktischen Wichtigkeit kommt aber kein anderes Glas dem Silicatglase gleich. Das gewöhnliche Fensterglas oder Flaschenglas ist eine amorphe Doppelverbindung von Calciumsilicat mit Natriumsilicat. Indessen haben auch die schwer schmelzbaren, kieselsäurereichen Kaligläser und die stark lichtbrechenden Bleigläser, welche zum grössten Theile aus Bleisilicat bestehen, eine erhebliche technische Wichtigkeit. Borsäure- und Phosphorsäuregläser werden zu optischen Zwecken verwandt.

Glasfabrikation.

Das Glas ist ein Kunstproduct, welches seinen hohen Werth in dem Leben der Culturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern hervorragend geeignet, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewendet. Für diese Zwecke ist es nicht allein

---

[1]) Ein wasserhaltiges, sehr leicht verwitterndes Calciumcarbonat, $CaCO_3 + 5\,aq$, erhält man beim Stehen von Calciumdicarbonatlösungen in der Kälte. Arragonit entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nie (Vater).

er Durchsichtigkeit und Härte wegen unschätzbar, sondern namentlich ı deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es mit ıhtigkeit in jede gewünschte Form gebracht werden kann.

Verschiedene Arten des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Fensterglas (sogenanntes grünes), das Kaliglas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der ss, das Email und die farbigen Gläser. Von diesen Gläsern besteht das rer schmelzbare böhmische vorzugsweise aus Kalium- und Calcium-at; das Krystallglas aus Kalium- und Bleisilicat; das zu optischen cken (Linsen u. dergl.) verwendete Flintglas ebenfalls aus Kalium-Bleisilicat, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken rendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend Kaliumsilicat enthält. Thal-mflintglas enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium ist durch ein ausserordentliches Dispersionsvermögen ausgezeichnet. chzeitig ist es schwerer und härter, wie das gewöhnliche Flintglas.

Strass.

ass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches Wesentlichen Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium und Natrium enthält , falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz anderen Metalloxyden erhält.

Email.

Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges . Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtig- durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt. Auch das Milchglas ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes .

Farbige Gläser.

Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im Allgemeinen les gewöhnlichen Glases ist, wird das rothe gewöhnlich durch einen Zu- von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder ıoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und lette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem se. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung. Von den gewöhn-

Fig. 251.



Offener Glashafen.

Fig. 252.



Geschlossene Glashäfen.

n weissen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das nische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare, und es ist r letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glas-en, Retorten u. dergl. handelt, die längere Zeit einer starken Hitze aus-tzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich. Auch durch Verwendung Baryum- und von Zinksilicat sind neuerdings Fortschritte in der Herstellung schwer löslichen Gebrauchsgläsern gemacht worden (Jenaer Geräthegläs).

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder l (Kieselerde), Potasche, Soda oder Glaubersalz, — und Marmor, Kreide

oder Kalkstein (Kalk). Bei der Verfertigung des Bleiglases wird dem Glassatze Bleioxyd zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den Glashäfen (Figur 251 u. 252) auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen lässt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden durch Giessen oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht. Bei der Fabrikation des weissen Glases wird dem Glassatze ein Oxydationsmittel, etwas Mangansuperoxyd, Salpeter oder Arsenik zugesetzt, um das grün färbende Eisenoxydulsilicat in helleres Eisenoxydsilicat zu verwandeln.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt; der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem 16. Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

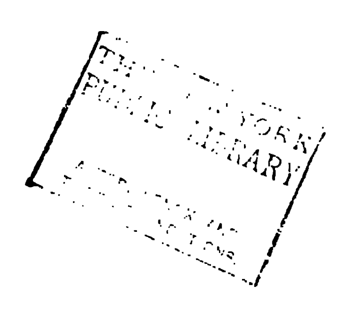
Schlussbemerkungen über die alkalischen Erden.

Erkennung und Scheidung der alkalischen Erden.

Die alkalischen Erden sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Salze nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Ammoniumcarbonat bei Gegenwart von Ammoniak niedergeschlagen werden, in Form unlöslicher Carbonate. Sie werden als Sulfate zur Wägung gebracht; die Unlöslichkeit des Baryumsulfats gestattet, wenn man in verdünnter Lösung arbeitet, die Trennung des Baryums von dem Calcium sehr wohl; will man aber auch auf das seltene Strontium Rücksicht nehmen und alle drei alkalischen Erden neben einander bestimmen und erkennen, so führt man sie am besten in die Carbonate über, löst diese in Essigsäure und fällt durch Kaliumdichromat das in Wasser und Essigsäure ganz unlösliche gelbe Baryumchromat, welches direct gewogen werden kann. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure beim längeren Stehen Strontiumsulfat, welches an seiner hochrothen Flammenreaction leicht erkannt wird; Gyps bleibt in Lösung, falls die Menge des vorhandenen Calciums nicht gar zu gross und die Lösung gar zu concentrirt war.. Schliesslich fällt man den Kalk durch Ammoniumoxalat und bringt ihn nach starkem Glühen als Oxyd zur Wägung. Viel weniger exact ist die noch vielfach übliche Trennung durch Behandlung der Chloride, dann der Nitrate mit Weingeist, bei welcher das Strontium, wenn es, wie gewöhnlich, nur in kleinen Mengen vorhanden ist, regelmässig übersehen wird.

Spectra der Erdalkalien.

Ein wichtiges Hülfsmittel für die Erkennung und Unterscheidung der Alkalierdmetalle ist ihr Verhalten in der Bunsenflamme, wobei sie charakteristische, schon mit blossem Auge leicht unterscheidbare Farbenreactionen liefern. Liegen die alkalischen Erden in Gestalt ihrer unlöslichen und sehr schwer flüchtigen Sulfate vor, so befeuchtet man die Probe vor der Prüfung mit Salzsäure. Calcium giebt eine gelbrothe, Strontium eine hochrothe, Baryum eine grüne Flamme. Im Spectralapparate erhält man die auf beistehender Tafel III wiedergegebenen Bilder, den alkalischen Erden ist hier noch das Spectralbild des Indiums zugesellt, welches erst später besprochen werden kann, da das Indium zu der Gruppe des Aluminiums gehört.



Wellenlängen der Spectrallinien der Erdalkalimetalle.

Calcium.

650 } Linien.
646 }
646—616 Bande.
616 sehr helle, glänzende Linie.
616—559 heller Lichtschein.
559 sehr helle, glänzende Linie.
423 scharfe Linie.

Strontium.

655 grösste Helligkeit einer nach beiden Seiten abnehmenden Bande.
641 } Linien.
639 }
639—613 fünf Banden.
604—600 glänzende Helligkeit eines nach beiden Seiten abnehmenden Lichtscheines.
461 scharfe Linie.

Baryum.

650 nach links an Helligkeit allmählich abnehmende Bande.
620 grösste Helligkeit einer Bande.
554 sehr helle, scharfe, glänzende Linie.
554—493 drei nach rechts an Helligkeit stark zunehmende Banden.
493 scharfe Linie.

Indium.

451 } scharfe Linien.
410 }

Geschichtliches.

Die Verbindungen des Calciums, namentlich das Carbonat und Sulfat, waren seit den ältesten Zeiten bekannt; das Carbonat wurde auf Aetzkalk verarbeitet, zur Kausticirung der Alkalien benutzt und z. B. bei den römischen Bauten ganz allgemein als Mörtel verwandt, in Mischung mit Quarzsand, welcher im Laufe der Jahrtausende zur Bildung erheblicher Mengen von Calciumsilicat Veranlassung gegeben hat, was die Härte dieser uralten Mörtelmassen noch erhöht. Auf die Barytverbindungen wurde man am Anfange des 17. Jahrhunderts besonders aufmerksam, nachdem der Schuhmacher Casciorolus in Bologna 1602 durch Reduction des Schwerspaths selbstleuchtendes Schwefelbaryum (*Lapis solis*, Bologneser Leuchtstein) dargestellt hatte; das Baryumsulfat machte den Hüttenleuten viele Schwierigkeiten, welche in dem specifisch schweren Minerale ein Metall witterten, aber ihre Schmelzkünste vergebens anwandten. Erst durch Scheele wurden die Barytsalze 1774, durch Klapproth die Strontiumsalze 1793 genauer charakterisirt; im Jahre 1808 versuchte Davy die entsprechenden Metalle elektrolytisch abzuscheiden, aber erst Bunsen gelang es 1855, alle drei Alkalierdmetalle auf diesem Wege in annähernd reinem Zustande zu erhalten.

Physiologische Wirkungen der Erdalkalien.

Bei den physiologischen Wirkungen, die durch Erdalkaliverbindungen veranlasst werden können, sind die mechanischen Belästigungen, welche durch Aufnahme grosser Mengen unlöslicher Salze (Schwerspath, Gyps) hervorgerufen werden, und ebenso die localen Aetzwirkungen, welche die alkalischen Oxyde und Hydroxyde verursachen, von den specifischen Giftwirkungen wohl aus einander zu halten. In erheblichem Grade kommen giftige Eigenschaften nur den Baryumsalzen zu, welche digitalisähnliche Wirkungen er-gen (Gegengift: Natriumsulfat); unter besonderen Umständen können r nach Lippmann auch die sonst als unschädlich geltenden Strontiumze Krankheitserscheinungen bei Menschen und Thieren hervorrufen, wobei sserordentlich grosse Verschiedenheit hinsichtlich der individuellen Empfind-

Organische Analoga der alkalischen Erden: Diamid, Phenylendiamin, Benzidin.

lichkeit bemerkbar wird. Zweifellos giftig sind auch diejenigen der organischen Chemie angehörenden zweisäurigen Basen, welche, wie das Diamid (S. 208), das Phenylendiamin, Benzidin, Tolidin, Anisidin zwei Amidogruppen $-NH_2$ enthalten. Alle diese Basen sind durch die Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate ausgezeichnet und erinnern speciell an das Baryum auch darin, dass ihre Chloride meist in Alkohol sowie in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich sind. Manche Menschen besitzen gegen diese Basen eine ähnliche Idiosynkrasie, wie sie bezüglich der Strontiumverbindungen beobachtet worden ist, während andere dagegen wenig empfindlich sind.

Magnesiumgruppe.

Von den alkalischen Erden leitet das Calcium bereits hinüber zu einer anderen Gruppe zweiwerthiger Metalle, welche sich von den alkalischen Erden dadurch unterscheiden, dass ihre Hydroxyde weniger beständig, ihre Oxyde weniger ätzend und ihre Sulfate leichter löslich sind. Diese Metalle, welche sich an das Magnesium anschliessen, sind gegen Wasser und Luft viel beständiger, als die Erdalkalimetalle; die Gruppe wird von folgenden fünf Elementen gebildet:

Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Beryllium.

Von diesen Metallen schliesst sich das Magnesium am engsten an die alkalischen Erden an; Zink, Cadmium und Quecksilber sind schwere, einander ausserordentlich ähnliche Metalle, während das Beryllium wieder den Uebergang zu der Gruppe der Erden bildet, die sich an die Thonerde anschliessen.

Magnesium.

Zeichen Mg. Atomgewicht Mg = 24,18. Specifisches Gewicht 1,75.

Vorkommen.

Die Hauptverbindungen, in denen das Magnesium in der Natur vorkommt, sind Magnesit, Dolomit und Carnallit; letzterer dient zur

Darstellung.

Darstellung des Metalles, welche neuerdings in etwas grösserem Maassstabe technisch ausgeführt wird.

Der Carnallit wird entwässert und in einem eisernen Tiegel geschmolzen, wobei als Anode ein Kohlenstab dient, der Tiegel selbst aber als Kathode. Die Schmelze, die zunächst die Zusammensetzung $MgKCl_3$ besitzt, scheidet so lange Magnesiummetall an der Kathode und Chlorgas an der Anode ab, bis sie sich zu sehr mit Chlorkalium (oder mit dem den natürlichen Carnallit verunreinigenden Chlornatrium) anreichert; man trägt, da wasserfreies Chlormagnesium ein nur äusserst schwierig und kostspielig herzustellender Körper ist, weiter entwässerten Carnallit in die Schmelze ein und unterbricht schliesslich die Operation, wenn sich Kaliumsubchlorür (S. 513) zu bilden beginnt.

Eigenschaften.

Magnesium ist ein silberweisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, ductil und hämmerbar. Es schmilzt erst bei sehr hoher Tem-

peratur. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weissen Lichte, welches so blendend ist, dass es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524 mal grösser, wie jene des Magnesiumlichtes, aber an chemisch wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Mit Chlor vereinigt sich das Magnesium auch unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel, als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur **nicht**, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von + 30° zersetzt es unter Wasserstoffentwickelung, aber nicht sehr energisch. Bei 100° aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich unter Wasserstoffentwickelung in Chlormagnesium verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Verwendung.

Das Magnesium findet in Form von Magnesiumpulver und Magnesiumband eine beschränkte Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie; der jährliche Consum beträgt aber für diese Zwecke nur einige Tausend Kilogramm. Ausserordentlich brauchbar ist das Magnesium als **Reductionsmittel** für die pyrochemischen Zwecke des Laboratoriums; wir haben es nach dieser Hinsicht bereits sehr vielfach angewandt (vergl. S. 403, 425, 477, 483, 495, 517); ebenso als **Absorptionsmittel** für Stickgas (S. 233).

Geschichtliches.

Geschichtliches. **Davy** stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von **Liebig** und **Bussy** erhalten. **Bunsen** ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852).

Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Oxyde des Magnesiums.

Ein **Magnesiumsuboxyd** von unbekannter Zusammensetzung wird als schwarze, in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung lösliche Masse beschrieben; beständig ist nur das **Magnesiumoxyd**, $MgO = 40,16$, welches in der Natur als seltenes Mineral, **Periklas**, in Octaëdern von der Härte 6 und dem specifischen Gewicht 3,67 vorkommt, in viel grösseren und schöneren Krystallen aber als Nebenproduct der Salzsäuredarstellung aus Chlormagnesium in Neu-Stassfurt erhalten wird. Technische Verwendung findet die durch Glühen von Magnesiumhydroxyd oder von Magnesiumcarbonat erhaltene *Magnesia usta*, ein feines, weisses, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzegraden schmilzt, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser ist. Es reagirt, auf nasses, geröthetes Lackmuspapier gelegt, schwach alkalisch und vereinigt sich mit Säuren zu den Magnesiumsalzen; aus der Luft zieht es Kohlensäure an.

Magnesia.

Magnesium-superoxyd.

Magnesiumsuperoxyd, MgO_2, bildet sich beim Eintragen eines Gemenges von Natriumsuperoxyd mit Bittersalz in Wasser und findet technische Anwendung in der Bleicherei, da es nach den Untersuchungen von Prud'homme beständiger ist, als das sehr zersetzliche Natriumsuperoxyd.

Magnesium-wasserstoff.

Magnesiumwasserstoff, MgH, bildet sich langsam und unvollständig beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesia im Wasserstoffstrome; es ist eine fast weisse Masse, welche sich schon mit kaltem Wasser langsam zersetzt und beim Erhitzen sich leicht entzündet.

Magnesium-hydroxyd.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2 = 57,94$, findet sich als Brucit in hexagonal-rhomboëdrischen Krystallen, sowie in asbestartiger Form als Nemalith und wird künstlich durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssiger Natronlauge dargestellt, löst sich etwa in 50000 Theilen Wasser, zeigt aber trotz dieser geringen Löslichkeit alkalische Reaction. Bei Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist es viel leichter löslich.

Verbindungen des Magnesiums mit den übrigen Metalloiden.

Stickstoff-magnesium.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rothgluth bildet sich **Stickstoffmagnesium**, Mg_3N_2, eine grünlichgelbe, amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesiumoxyd und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwickelung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesium- und Ammoniumsalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesiumoxyd und Cyan verwandelt.

Salpetersaure Magnesia.

Salpetersaures Magnesium (**Magnesiumnitrat**, **Salpetersaure Magnesia**) $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln von scharf bitterem Geschmack. Ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich und zerfliesslich. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen $^5/_6$ ihres Krystallwassers.

Schwefel-magnesium.

Beim Erhitzen von Magnesium mit Schwefel oder beim Glühen von Stickstoffmagnesium im Schwefelwasserstoffstrome bildet sich fleischrothes oder gelbgraues, sehr schwer schmelzbares **Magnesiumsulfid**, MgS, welches sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Magnesiumhydroxyd mit Wasser, so bildet sich eine Lösung, welche **Magnesiumsulfhydrat**, $Mg(SH)_2$, enthält, aber bereits beim Kochen allen Schwefelwasserstoff wieder verliert.

Magnesium-sulfat.

Kieserit.

Magnesiumsulfat kommt in der Natur namentlich als **Kieserit**, $MgSO_4 + H_2O$, in monoklinen Krystallen vor, die in Chlornatriumlösungen ganz unlöslich sind. Durch diese Eigenschaft lassen sich die Kieseritkrystalle von den Kalisalzen scheiden, während sie von dem begleitenden Steinsalz mechanisch getrennt werden können. Der durch Schlämmen gereinigte Krystallbrei wird in Ziegel geformt, die nach dem Trocknen in den Handel kommen. Durch stundenlanges Kochen mit Wasser kann der Kieserit aufgeschlossen werden. Die so erhaltene Lösung, welche einen bitteren Geschmack besitzt, hat voll-

kommen andere Eigenschaften, als das Ausgangsmaterial; erst bei starker Concentration krystallisirt daraus ein leicht lösliches, rhombisch-hemiëdrisches Salz von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$, das Bittersalz, welches wegen seiner purgirenden Wirkung namentlich in England in grossen Massen genossen wird und auch zu Appreturzwecken Verwendung findet. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz 6 Molecüle Krystallwasser, den Rest aber erst bei einer Temperatur von 200°. Lässt man schwefelsaures Magnesium aus wässeriger Lösung bei + 30° krystallisiren, so krystallisirt es mit nur 6 Molecülen Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitterwasser.

Magnesiumsulfat ist ein Bestandtheil der sogenannten Bitterwasser. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Es findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen, und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsoolen ist so reich an schwefelsaurem Magnesium, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger.

Kaliummagnesiumsulfat. Schönit. Kainit.

Ein Kaliummagnesiumsulfat, $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$, kommt in der Natur monoklin als Schönit vor und bildet das wichtige Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumsulfats (S. 512). Da aber die natürlich vorkommenden Schönitmengen für diese Fabrikation bei Weitem nicht ausreichen, so stellt man den Schönit, welcher bereits beim Abdampfen der Mutterlaugen von Meerwasser und von Salzsoolen (in Lüneburg, Schönebeck, Kissingen) wiederholt beobachtet worden war, künstlich aus Kainit dar. Der Kainit, $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$, ist ein Umwandlungsproduct des Carnallits, $KMgCl_3 + 6H_2O$, welches seine Entstehung der Einwirkung sulfathaltiger Sickerwässer verdankt; er wird in ziemlich grossen Massen aus unseren Kalisalzlagern gefördert und zum grössten Theile direct zu landwirthschaftlichen Zwecken verwendet. Ein erheblicher Theil wird aber auf Kaliumsulfat verarbeitet, zu welchem Zwecke man den Kainit zuerst in Schönit umwandelt. Dies kann z. B. nach Precht in der Weise geschehen, dass man den Kainit in einem rotirenden Siebcylinder bei etwa 3 Atmosphären Druck mit Magnesiumsulfatlauge aufschliesst: es bilden sich kleine Kryställchen eines neuen Doppelsalzes, des neuerdings auch bergmännisch gewonnenen regulär-tetartoëdrischen Langbeinits $K_2SO_4 + 2MgSO_4$, welche leicht mechanisch isolirt werden können und beim Anrühren mit Wasser in Schönit übergehen, indem sich andererseits eine Bittersalzlauge bildet, welche wieder zum Aufschliessen von Kainit Verwendung findet. Der Schönit besitzt die Constitution

$$K{-}SO_4{-}Mg{-}SO_4{-}K + 6H_2O$$

und krystallisirt in grossen, durchsichtigen, harten, monoklinen Krystallen, welche bei 132° alles Krystallwasser verlieren.

Chlormagnesium.

Zur Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums, $MgCl_2$, erhitzt man sorgfältig entwässerten Magnesiumammoniumcarnallit zum Glühen:

$$NH_4MgCl_3 = MgCl_2 + NH_4Cl .$$

Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums.

500 g krystallisirtes Chlormagnesium wird mit 500 g Salmiak in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt, in einer Porcellanschale eingeengt und am besten in einer Silberschale zur Trockne gebracht. Die feste Masse wird heiss zerkleinert und in kleinen Portionen auf Porcellanschalen oder besser Platinschalen (jedes unedle Metall, auch Silber, wird von der Mischung bei höherer Temperatur angegriffen) getrocknet. Diese Operation dauert längere Zeit und ist mit besonderer Sorgfalt auszuführen, da durch das Zurückbleiben selbst ganz geringer Mengen Wasser der Erfolg des Versuches völlig vereitelt wird. Man trockene auf mehreren Gasöfen gleichzeitig und regulire die Flammen derartig, dass ein Entweichen von Chlorammoniumdämpfen nicht stattfindet. Von Zeit zu Zeit zerreibe man die Portionen in einer heissen Reibschale, setze dann das Trocknen fort, bis das Product ein beim Erhitzen nicht mehr zusammenbackendes Pulver darstellt, und betrachte die Operation erst dann als beendet, wenn eine Probe, im Reagirrohr erhitzt, keine Feuchtigkeit mehr abgiebt und nach dem Verdampfen des Chlorammoniums eine leicht bewegliche, klare, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrende Flüssigkeit hinterlässt. Dann fülle man das noch heisse Pulver in einen geräumigen Platintiegel, verschliesse denselben mit einem gut passenden Deckel und setze ihn in den bereits vorher erhitzten Rössler'schen Ofen. Nach dem Verdampfen des Chlorammoniums nimmt man den Tiegel heraus, füllt ihn von Neuem mit dem lockeren Pulver an und setzt das Glühen fort, bis die ganze Masse eingeschmolzen ist. Das erstarrte Chlormagnesium, welches sich leicht aus dem Tiegel herauslösen lässt, ist noch warm in ein gut schliessendes Gefäss einzufüllen.

Das wasserfreie Chlormagnesium bildet in der Hitze eine wasserhelle, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft wie Phosphorchlorür qualmt und sich mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Bildung von Salzsäuregas und Magnesiumoxyd (Periklas) zersetzt. Beim Erkalten erstarrt das Chlormagnesium zu einer blätterigen Krystallmasse vom Aussehen des wasserfreien Natriumacetats, welche in Wasser sich unter heftiger Erhitzung auflöst.

Wasserhaltiges Chlormagnesium.

Ganz andere Eigenschaften besitzt das wasserhaltige Chlormagnesium, welches beim starken Eindampfen von Chlormagnesiumlaugen in säulenförmigen Krystallen, $MgCl_2 + 6\,H_2O$, anschiesst. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Die Verbindung dient daher zur technischen Darstellung der Salzsäure (S. 303); ausserdem kommen eingedampfte Chlormagnesiumlaugen als weisse, krystallinische Massen mit 45 bis 46 Procent $MgCl_2$ in Mengen von etwa 15 000 bis 20 000 Tonnen jährlich von Stassfurt-Leopoldshall aus in den Handel und dienen namentlich in den Baumwollspinnereien als Ersatz für Oel, denn concentrirte Chlormagnesiumlösungen haben eine ölige Beschaffenheit und machen den Baumwollfaden geschmeidig.

Carnallit. Tachhydrit.

Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen und vieler Mineralquellen. Es kommt mit Chlorkalium verbunden als Carnallit, $KMgCl_3 + 6\,H_2O$, mit Chlorcalcium als Tachhydrit, $CaMg_2Cl_6$

$+ 12 H_2O$, endlich mit Magnesiumborat als Boracit oder Stassfurtit in den Stassfurter Salzlagern vor.

Stassfurtit.

Eine noch grössere Verwandtschaft zum Chlormagnesium als das Chlorkalium besitzt das Chlorammonium, und namentlich das Chlorrubidium, welches unter lebhafter Erhitzung mit Chlormagnesiumlösungen unter Bildung von Rubidiumcarnallit, $RbMgCl_3 + 6 H_2O$, reagirt. Rubidiumcarnallit und Ammoniumcarnallit sind Begleiter des gewöhnlichen Carnallits und reichern sich in dem bei Darstellung von Chlorkalium (S. 512) aus den Mutterlaugen gewonnenen künstlichen Carnallit an.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter jener des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Brom- und Jodmagnesium.

Die Phosphate des Magnesiums ähneln in ihren Eigenschaften denjenigen des Calciums, welche sie in der Natur begleiten. Charakteristisch ist das Ammoniummagnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 + 6 H_2O$, welches aus chlorammoniumhaltigen, ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumphosphat oder Natriumphosphat als schwer lösliches Krystallpulver gefällt wird und als Struvit im Guano in hemimorphen, rhombischen Krystallen natürlich vorkommt, welche das specifische Gewicht 1,7 und annähernd die Härte 2 zeigen.

Magnesiumphosphate.

Ein Magnesiumcarbid, MgC_2, lässt sich durch Glühen von Magnesium im Benzoldampf als schwarze, brüchige Masse erhalten.

Kohlenstoffmagnesium.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, kommt als Magnesit in derben Massen oder als Magnesitspath in hexagonalen Krystallen natürlich vor. Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit kohlensaurem Natrium oder Kaliumcarbonat erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die *Magnesia alba*, ein Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, darstellt. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäuregas durchgeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung Prismen von der Zusammensetzung:

Magnesit.

$$CO_3Mg + 3 H_2O ,$$

sonach Magnesiumcarbonat mit 3 Molecülen Krystallwasser aus.

Das grosskrystallinische, wasserhaltige Magnesiumcarbonat, welches in trockenem Zustande leicht verwittert, aber als Paste Monate lang haltbar ist, besitzt die Eigenschaft, Chlorkaliumlösungen bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure unter Druck zu zersetzen und dient daher zur Darstellung des für die Pottaschefabrikation (S. 514) wichtigen Kaliummagnesiumcarbonats, $K{-}CO_3{-}Mg{-}CO_3{-}H + 4 H_2O$. Dieses Salz bildet trikline, in Wasser und selbst in verdünnten Säuren schwer lösliche Krystalle; Ammonium und Rubidium bilden merkwürdiger Weise nicht so beständige Magnesiumcarbonatdoppelsalze.

Magnesiumkaliumcarbonat.

Calciummagnesiumcarbonat, $CaMg(CO_3)_2$, von der Constitution

Calciummagnesiumcarbonat.

$$CO_3 \langle {}^{Ca}_{Mg} \rangle CO_3$$

findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath und ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Siliciummagnesium.

Siliciummagnesium, $SiMg_2$, bildet sich beim Erhitzen von Quarzsand mit überschüssigem Magnesium und dient zur Darstellung von Siliciumwasserstoff (S. 490).

Kieselsaures Magnesium.

Kieselsaures Magnesium bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Olivin, Mg_2SiO_4; Serpentin, $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$, ferner Speckstein; letzterer findet mannigfache Anwendung als Putz- und Polirpulver, sowie zur Verfertigung von Gasbrennern; Meerschaum, Talkschiefer, Topfstein.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesium-Doppelsilicate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaures Calcium-Magnesium ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest gehört hierher.

Zink.

Zeichen Zn. Atomgewicht Zn = 64,91. Specifisches Gewicht 7,0 bis 7,2. Schmelzpunkt 420°, Siedepunkt etwa 950°. Dampfdichte 2,36. Molecular-gewicht Zn = 64,91.

Vorkommen und Gewinnung.

Die wichtigsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende; ausserdem begleitet das Zink das Eisen, z. B. in den westfälischen Kiesen. Aus den abgerösteten Kiesen, die durch ihren Zinkgehalt an sich für den Eisenhüttenbetrieb unbrauchbar sind, wird das Zinkoxyd nach verschiedenen Methoden extrahirt und so als Nebenproduct eine reine Chlorzinklösung dargestellt, die nach Abscheidung aller übrigen Metalle (z. B. Thallium) elektrolysirt wird (S. 293). Als Hauptproduct wird das Metall, freilich in weniger reinem Zustande, durch den Zinkhüttenbetrieb gewonnen, der im Wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle als Reductionsmittel besteht. Von seiner unangenehmsten Verunreinigung, dem Arsen, kann man das Zink nahezu vollständig befreien, indem man in das geschmolzene Metall ein Stück wasserfreies Chlormagnesium taucht: das Arsen verflüchtigt sich als Chlorür.

Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblätterig-krystallinisches Gefüge, und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei 200° aber wird es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf 420° erhitzt, schmilzt es und in heller Rothglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillirbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. Unter Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei

gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heisser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen.

Verwendung.

Das Zink findet als Zinkblech eine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, auch als Schiffsbeschlag; ferner dient es für den Kunstguss, zur Bleientsilberung nach Parkes, für elektrische Batterien und zur Herstellung von Legirungen (Messing, Muntzmetall, Rothguss, Kupfermünzlegirung). Der bei der Destillation des Zinks abfallende Zinkstaub dient als Anstrichfarbe (namentlich zum Schutze des Eisens) und als energisches Reductionsmittel (Darstellung von Benzidin, Indigoküpe).

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Galmei war schon den Griechen, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. Das erste metallische Zink scheint aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem achtzehnten Jahrhundert dargestellt.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd, $ZnO = 80,79$, ist ein Bestandtheil des Rothzinkerzes und findet sich zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blassgelben, glänzenden Krystallen. Man stellt es durch Erhitzen des Metalles an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hiess früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt. Es bildet ein neutrales, in der Kälte weisses, in der Hitze gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Zinkweiss zu Oelfarbenanstrichen verwendet wird. Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirbar; es löst sich leicht in verdünnten Säuren.

Zinkhydroxyd.

Das Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, erhält man durch Fällung eines Zinksalzes durch wenig Kalilauge als gallertartigen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Kalilauge wieder löst; es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde.

Schwefelzink. Zinkblende.

Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspath begleitet vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blassgelb und durchsichtig, meist aber roth, braun bis schwarz gefärbt sind. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtzit genannt. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam und ist in Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich. Hexagonal krystallisirtes Schwefelzink erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von schwefelsaurem Zink, Flussspath und Schwefelbaryum. Aus neutralen, essigsauren oder ammoniakalischen Zinksalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Schwefelzink als weissen, in Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung löslichen Niederschlag.

Würtzit.

Lithopone.

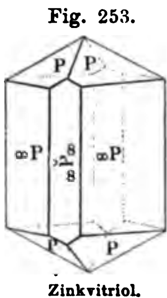
Ein Gemenge von Schwefelzink mit Baryumsulfat wird technisch durch Fällen von Schwefelbaryumlösungen mit Zinksulfat dargestellt und kommt

in grossen Mengen unter dem Namen Lithopone als Anstrichfarbe in den Handel.

Zinksulfat.

Das Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, technisch durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende erhalten, bildet grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, von der Form des Bittersalzes, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° schon 6 Molecüle, bei höherer Temperatur auch das letzte. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen in seinem Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Lässt man es aus dieser Lösung bei + 30° krystallisiren, so hält es dann 6 Molecüle Krystallwasser. Mit Alkalisulfaten bildet es gut krystallisirende Doppelsalze, die dem Schönit (S. 562) analog zusammengesetzt sind.

Fig. 253.



Zinkvitriol.

Chlorzink.

Das Chlorzink, $ZnCl_2$, bildet in wasserfreiem Zustande eine weisse, leicht schmelzbare Masse; es ist in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der Luft zerfliesst es und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit Krystallwasser. Es findet zum Imprägniren von Holzschwellen sowie zum Läutern von Oel Anwendung und dient im Laboratorium als wirksames Condensationsmittel bei der organischen Synthese. Es absorbirt unter Erhitzung grosse Massen von Ammoniakgas; das so entstehende Chlorzinkammoniak dient als Ammoniaküberträger, z. B. bei der Darstellung des Auramins.

Jodzink.

Jodzink, ZnJ_2, bildet eine farblose, leicht schmelzbare Masse, beim Erhitzen in wohlausgebildeten schönen, nadelförmigen Krystallen sublimirend, in Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich und aus der wässerigen Lösung in Octaëdern anschiessend. Es entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe auf einander in der Wärme. In wässeriger Lösung erhält man es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässerige Lösung schmeckt schwach säuerlich.

Galmei.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, bildet eines der wichtigsten Zinkerze: den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen, oder weissgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium als weissen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, von wechselnder Zusammensetzung. Ein basisches Zinkcarbonat der Formel $CO_3Zn, 2Zn(OH)_2 + H_2O$ kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüthe vor.

Basisch-kohlensaures Zink.

Zinkglas.

Kieselsaures Zink kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspath, ausserdem als Willemit vor (vgl. S. 556).

Cadmium.

Zeichen Cd. Atomgewicht Cd = 111,08. Specifisches Gewicht 8,6. Schmelzpunkt 320°. Siedepunkt 770°. Dampfdichte 3,9. Moleculargewicht Cd = 111,08.

Vorkommen und Gewinnung.

Cadmium ist ein seltenes Metall, welches sich in Form seines Oxydes als Begleiter der Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), ferner als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden, aber auch als selbständiges Mineral vorfindet. Das metallische Cadmium wird als Nebenproduct bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen; man erhält es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation mit Kohle, oder gewinnt es aus den ersten Portionen des fractionirt destillirten Zinks.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dass es genügen wird, nur die unterscheidenden Merkmale hervorzuheben.

Das Cadmium ist schwerer wie Zink, reiner weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und destillirbar als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Legirungen.

Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde zum Plombiren der Zähne Anwendung gefunden. Legirungen von 2 kg Cadmium, 1 kg Blei und 4 kg Zinn (Wood'sche Legirung) sind sehr leicht schmelzbar.

Geschichtliches.

Das Cadmium wurde gleichzeitig 1818 von Stromeyer und Hermann entdeckt. Von ersterem wurden seine chemischen Verhältnisse genauer studirt.

Cadmiumoxyd.

Cadmiumoxyd, CdO, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd, $Cd(OH)_2$, ist weiss, in Säuren leicht löslich.

Schwefelcadmium. Greenockit.

Schwefelcadmium, CdS, kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Theile von schwefelsaurem Cadmium, Flussspath und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Cadmiumsalzauflösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlages dargestellt, stellt es eine sattgelbe, in der Malerei angewendete sehr haltbare Farbe dar.

Cadmiumsulfat.

Das in der Augenheilkunde angewandte Cadmiumsulfat, $3 CdSO_4 + 8 H_2O$, ist wesentlich anders zusammengesetzt als Bittersalz und Zinkvitriol und krystallisirt leicht in grossen Krystallen. Es ist isomorph mit dem Didym- und Yttriumsulfat.

Quecksilber.

Synonyma: Χυτὸς ἄργυρος (chytos argyros, griech.); argentum vivum, Hydrargyrum (lat.); vif-argent, mercure (franz.); quicksilver, mercury (engl.).

Zeichen Hg. Atomgewicht Hg = 198,5. **Specifisches Gewicht** 13,595 bei 0°. Schmelzpunkt — 39,4°, Siedepunkt + 357¼°. **Dampfdichte** 6,98. Moleculargewicht Hg = 198,5.

Vorkommen.

Gediegenes Quecksilber kommt in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober. Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; in neuerer Zeit sind aber auch in Californien und im Kaukasus reiche Quecksilberminen entdeckt.

Gewinnung.

Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewendete Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd; das Quecksilber verdichtet sich in den Kammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspänen, und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder presst und hierauf destillirt, oder indem man es mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die fremden Metalle oxydiren und auflösen, aber freilich auch ein Theil des Quecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil bleibt aber ungelöst und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit.

Physikalische Eigenschaften.

Das Quecksilber stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist 13½mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lasst auf Glas und Porcellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so verwandelt es sich in ein farbloses Gas. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dass Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt, da die

Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Barometermachern, Spiegelbelegern, Quecksilberminenarbeitern erklären, die den Quecksilberdämpfen sehr ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von — 40° gefriert das Quecksilber und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar. Es krystallisirt regulär (Figur 206, S. 473).

Chemische Eigenschaften.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Physiologische Eigenschaften.

Wird Quecksilber in irgend einer Form vom Körper resorbirt, so ruft es schwere Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich durch Speichelfluss und einen metallischen Geschmack im Munde anzukündigen pflegen, worauf Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, aber auch solche der Lunge, Leber, Niere und des Nervensystems folgen können. Das metallische Quecksilber ist verhältnismässig harmlos, verglichen mit den löslichen Quecksilberverbindungen, weil es nur sehr schwer resorbirt wird, falls es sich nicht in sehr feiner Vertheilung befindet; in Folge dessen können sehr grosse Mengen flüssigen Quecksilbers ohne erheblichen Schaden eingenommen werden. Sehr gefährlich sind aber bereits die Dämpfe des Quecksilbers, und mit Recht hat man daher die Darstellung der Quecksilberspiegel durch sanitäre Vorschriften derartig erschwert, dass diese Industrie in Deutschland so gut wie vollständig verschwunden ist. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist übrigens individuell ausserordentlich verschieden, was bei der sehr vielseitigen medicinischen Verwendung der Quecksilberpräparate wohl zu beachten ist.

Anwendungen.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird das Quecksilber zu Thermometern gebraucht (S. 33). Ebenso dient es bei vielen anderen physikalischen Instrumenten (Barometer, Quecksilberluftpumpe) und es ist daher wichtig, seine physikalischen Eigenschaften mit grosser Genauigkeit zu kennen. Die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° beträgt nach Thiesen, Scheel und Sell 0,018245 seines Volumens und der Gang dieser Ausdehnung zwischen 0 und 100° wird wiedergegeben durch die Formel:

$$0{,}018161 \frac{\tau}{100} + 0{,}000078 \left(\frac{\tau}{100}\right)^2,$$

in welcher τ die Temperatur, gemessen an einem Wasserstoffthermometer, bedeutet. Der Widerstand, welchen ein Quecksilberfaden von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem Durchgange des Stromes entgegengesetzt, wurde früher als elektrische Maasseinheit (Siemens'sche Widerstandseinheit) benutzt; bei 0° gemessen, deckt sie sich annähernd mit der jetzt üblichen Einheit, dem Ohm (1 Ohm = 1,063 Siemens-Einheiten). Beim Abkühlen nimmt nach Dewar und Fleming der Leitungswiderstand des Quecksilbers sehr stark ab; beim absoluten Nullpunkte wird derselbe wahrscheinlich ver-

schwinden. Beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand nimmt die Leitfähigkeit stark zu.

Medicinische Verwendung des Quecksilbermetalles.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines, graues Pulver verwandelt. Eine solche Fettsalbe (*Unguentum cinereum*) findet ausgedehnte medicinische Verwendung gegen thierische Hautparasiten und als Specificum gegen Lues.

Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame.

Natriumamalgam.

Das Natrium verbindet sich mit Quecksilber (mit grösserer Heftigkeit als das Kalium) unter Feuererscheinung zu einem Amalgam, welches bereits bei 1 Procent Natrium dickflüssig, bei 2 Procent Natriumgehalt hart und fest ist. Verbindungen der Zusammensetzung Hg_6Na und $HgNa_3$ sind krystallisirt erhalten worden. Man verwendet das Natriumamalgam in den Goldwäschereien als Zusatz zum Quecksilber und in der organischen Chemie als kräftiges Reductionsmittel. Für letztere Verwendung bereitet man zweckmässig ein möglichst hochprocentiges Amalgam.

Darstellung 10 procentigen Natriumamalgams.

3 kg Quecksilber werden in einem eisernen Topfe mit Deckel auf einem Berliner Brenner (Figur 220, S. 482) unter dem Abzuge stark erhitzt und 300 g Natrium in Stücken von etwa 5 g rasch hinter einander eingetragen. Die Reaction muss beim jedesmaligen Einwerfen von Natrium unter Feuererscheinung sofort eintreten; sollte das gegen Ende der Operation nicht mehr der Fall sein, so verstärkt man die Hitze und rührt mit einem Eisenstabe um. Nach vollendetem Eintragen giesst man das Amalgam auf ein Eisenblech aus, zerschlägt es in Stücke und füllt es noch warm in ein dickwandiges, gut schliessendes Gefäss ein.

Kupferamalgam ist eine plastische Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewendet wird; dasselbe gilt von Cadmiumamalgam (S. 568). Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man früher zum Belegen der Spiegel anwendete, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt im Mineralreiche als ein seltenes Silbererz vor.

Geschichtliches.

Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewendet. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am längsten gekannten. Paracelsus (1493 bis 1541) machte sehr kühne Curen mit Quecksilberpräparaten und führte diese so dauernd in den Arzneischatz ein.

Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxydul, Hg_2O, bildet ein schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt:

$$Hg_2O = Hg + HgO.$$

Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Kalilauge, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxyd. Quecksilberoxyd, $HgO = 214{,}4$, wird durch längeres Erhitzen des Quecksilbers bei Luftzutritt erhalten (*Mercurius praecipitatus per se*); die günstigste Temperatur zur Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff liegt oberhalb seines Siedepunktes, bei 450°. Auch durch Erhitzen von Mercuronitrat erhält man das rothe Oxyd. Durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt ist das Quecksilberoxyd dagegen ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In der älteren Medicin fand es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* Anwendung.

Quecksilber und Wasserstoff. Eine amalgamartige Verbindung des Quecksilbers mit Wasserstoff ist noch sehr ungenügend untersucht; Hydroxyde des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Bei — 40° hat man aus alkoholischer Mercuronitratlösung mit alkoholischem Kali einen gelben Niederschlag erhalten, der vermuthlich Quecksilberhydroxydul, $HgOH$, ist.

Stickstoffquecksilber. Ein Stickstoffnitrid, Hg_3N_2, erhält man als sehr explosives rothbraunes Pulver beim Erhitzen von Quecksilberoxyd im Ammoniakgasstrome auf 100°. Das Mercurosalz der Stickwasserstoffsäure, HgN_3, ist ein calomelartiges, schwerlösliches, weisses Salz. Das Mercurisalz der isountersalpetrigen Säure ist ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren (S. 199); es fällt durch Mercurinitrat aus den Lösungen der freien Säure als schleimiger Niederschlag, der sich beim Trocknen gelb färbt und beim Reiben verpufft.

Mit Salpetersäure bildet das metallische Quecksilber zunächst das Salz des einwerthigen Quecksilbers, Mercuronitrat, $HgNO_3$; erst bei der Einwirkung überschüssiger concentrirter Salpetersäure oxydirt sich dieses zu Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul), $2HgNO_3 + H_2O$, bildet grosse, wasserhelle, durchsichtige, rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser, indem nur ein Theil des Quecksilbers gelöst bleibt, und gelbe, anomale, basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung niederfallen.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd), $Hg(NO_3)_2 + 4H_2O$, wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Abkühlen der concentrirten Lösung auf — 15° in grossen, farblosen rhombischen Krystallen erhalten; es geht sehr leicht in basische Salze über.

Schwefelquecksilber. Das Quecksilber bildet nur ein Sulfid, das Mercurisulfid, HgS, welches in einer schwarzen und in einer rothen krystallisirten Modification erhalten werden kann.

Aethiops mineralis.

In der **schwarzen amorphen Modification** erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber (*Aethiops mineralis*), ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Zinnober.

In der **rothen Modification** bildet es den **Zinnober**. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig rothes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem Schwefeldioxyd entweicht und das frei werdende Quecksilber sich verflüchtigt. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das **Selenquecksilber**, dessen Formel $4\,HgS + HgSe$ zu sein scheint. Es bildet grauschwarze, metallglänzende, derbe Massen (Mexico).

Mercurosulfat und Mercurisulfat.

Mit der Schwefelsäure bildet das Quecksilber Salze, welche sich von den übrigen Quecksilberverbindungen durch eine verhältnismässig hohe Glühbeständigkeit unterscheiden; das **Mercurosulfat**, Hg_2SO_4, bildet sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd beim Lösen von metallischem Quecksilber in heisser, concentrirter Schwefelsäure, das **Mercurisulfat**, $HgSO_4$, beim Abrauchen dieser Lösung.

Turpethum minerale.

Ein basisches, in der Pharmacie unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes, schwefelsaures Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist Hg_3SO_6; es kann betrachtet werden als die Verbindung:

$$SO_2{<}^{O-Hg-O}_{O-Hg-O}{>}Hg\,.$$

Quecksilberchlorür.

Das **Quecksilberchlorür** (Mercurochlorid, Calomel, *Hydrargyrum muriaticum mite*), $HgCl = 233{,}7$, kommt als seltenes Mineral, **Quecksilberhornerz**, in der Natur vor.

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf **nassem** und auf **trockenem** Wege. a) Auf **nassem** Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von Mercuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt:

$$HgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + HgCl\,.$$

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid

zu suchen sein dürfte. b) Auf **trockenem** Wege erhält man Calomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten, faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepülvert worden, mit Wasser, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete wirkt milder, als das auf nassem Wege bereitete.

Auch auf nassem Wege kann man Calomel **krystallisirt** erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf + 50 bis 60° erwärmt ist, Schwefeldioxydgas leitet:

$$2\,HgCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + 2\,HgCl + H_2SO_4\,.$$

Quecksilberchlorür bildet entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig-krystallinische, durchscheinende Masse, Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten), ein schweres, gelblichweisses Pulver. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel $HgCl$; die Schreibweise Hg_2Cl_2 ist durchaus unbegründet und verwerflich. Am Lichte färbt es sich gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt.

Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässeriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewendeten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen.

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*), $HgCl_2$ = 268,9, wird durch Sublimation von Mercurisulfat mit Chlornatrium dargestellt; es krystallisirt aus Wasser in langen, weissen, glänzenden Prismen des rhombischen Systems. Es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° unzersetzt. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel $HgCl_2$. Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung röthet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchloride Chlor und verwandeln es in Chlorür, dann in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Anwendung.

Der Sublimat ist das sicherste und zuverlässigste Antisepticum und findet daher trotz seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften und trotz des unangenehmen Umstandes, dass er auf die Hornsubstanz der Fingernägel einwirkt und sie rissig macht, eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Sterilisirung der Hände und Instrumente vor Operationen und auch zur Desinfection von Wundflächen und Körperhöhlen. Ausserdem wird er gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulnis zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder Sublimatlösung einspritzt. Anwendung hat es ferner zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, gefunden.

Verbindungen des Quecksilberchlorids.

Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und mit Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus seiner Auflösung einen weissen Niederschlag: $NHgH_2Cl$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Atome H durch 1 Atom Hg vertreten sind (unschmelzbarer weisser Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Quecksilberjodür.

Das Quecksilberjodür, HgJ, durch Fällen eines Mercurosalzes mit Jodkalium oder Jodnatrium dargestellt, bildet ein schweres, schmutziggrünes Pulver, welches in Wasser und in Weingeist unlöslich ist, sich am Lichte schwärzt und sich beim Erhitzen in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzt.

Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid, HgJ_2, bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

In der einen Modification bildet es ein scharlachrothes Pulver oder rothe Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder bei Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dergleichen unter Bewegung, gleichsam ruckweise roth werden und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem, starkem Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelsalze bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium krystallisirt das Quecksilberjodid in rothen Quadratoctaëdern. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (100 Theile Quecksilber auf 127 Theile Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexico als Mineral aufgefunden. Es findet als Arzneimittel Anwendung.

Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber $HgC_2N_2O_2$ erhält man durch Eingiessen einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure in Weingeist. Es tritt eine stürmische Reaction ein, die man durch Zu-

tz von viel kaltem Weingeist mässigt. Das Knallquecksilber kry-
llisirt beim Erkalten direct oder auf Wasserzusatz in weissen
ystallen von metallisch süsslichem Geschmack. Im trockenen Zu-
nde explodirt es mit grösster Heftigkeit beim Erhitzen auf 187°,
rch Stoss und Schlag, durch brennenden Zunder oder durch den
ktrischen Funken. Das Knallquecksilber ist das Mercurisalz einer
eibasischen Säure, der **Knallsäure**, HO–N=C=C=N–OH, und
ent als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer knallsauren
lze (Fulminate). Die Knallsäure ist der Cyansäure (S. 464) polymer.

Anwendung.

Das Knallquecksilber ist von grösster Wichtigkeit für die Brisanztechnik,
il seine Explosionswelle imstande ist, nicht nur Pikrinsäure und Nitro-
ycerin oder Dynamit, sondern die noch sehr viel schwieriger explodirenden
moniumnitratreichen Sprengstoffe (Roborit) zur spontanen Zersetzung an-
regen. Es dient daher ganz allgemein als Zünder für Sprengstoffe; zu
sem Zwecke knetet man das feuchte Knallquecksilber mit Leimlösung und
liumchlorat zusammen und körnt es, indem man die feuchte Masse durch
feinmaschiges Sieb hindurchdrückt. Nach dem Trocknen wird der Staub
it Handsieben abgesiebt und das körnige Pulver in Glasflaschen mit Gummi-
ppen bis zur Verwendung für Zündhütchen aufbewahrt. Diese Operationen
hören freilich zu den gefährlichsten der gesammten Brisanztechnik.

Beryllium.

Synonyma: Glycium, Glycinium.

Zeichen Be. Atomgewicht Be = 9,01. Specifisches Gewicht 1,6. Schmelz-
nkt gegen 1000°.

Vorkommen.

Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff
einigen selteneren Silicaten vor, so im **Phenakit**, **Beryll**, **Euklas**,
hrysoberyll, **Helvin**.

Eigenschaften.

Durch Erhitzen seines Chlorürs mit Natrium dargestellt, oder
sser durch Reduction des Oxyds mit Magnesiumpulver, bildet das
eryllium ein zinkweisses Metall, hämmerbar, ductil; schmilzt etwas
ichter wie Silber, ist an der Luft unveränderlich, oxydirt sich auch
Glühhitze nur oberflächlich, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhn-
cher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen im
hlorgase zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf,
enso Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Von
alilauge wird es leicht unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Sili-
um giebt damit eine spröde Legirung.

Beryllerde.

Das **Berylliumoxyd** BeO (Beryllerde) ist äusserlich der Mag-
esia ähnlich, besitzt aber viel schwächer basische, dafür aber nebenbei
uch ganz schwach **saure** Eigenschaften, die sich dadurch documen-
ren, dass die Beryllerde beim Schmelzen mit Aetzalkalien eine wasser-
sliche Verbindung liefert. Diese Verbindung ist aber äusserst un-
eständig; kocht man die mit kaltem Wasser erhaltene Lösung, so
llt **Berylliumhydroxyd** $Be(OH)_2$. Auch in siedender, concentrirter

Berylliumsulfat.

Schwefelsäure ist das Berylliumoxyd löslich; das **Berylliumsulfat**, $BeSO_4$, kann, wie das Bittersalz, 7 Molecüle Krystallwasser binden, erscheint aber in der Regel nach der Formel $BeSO_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt. Es neigt zur Bildung basischer Salze und bildet mit den Alkalisulfaten eine Reihe von meist leicht löslichen Doppelsalzen.

Chlorberyllium.

Chlorberyllium, $BeCl_2$, sublimirbare, farblose, glänzende Nadeln, an der Luft zerfliesslich, bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmässig wie Aluminiumchlorid (vgl. S. 586) dargestellt.

Natürliche Silicate des Berylliums.

Das Beryllium bildet stark lichtbrechende Silicate und Doppelsilicate, welche als Edelsteine geschätzt werden. Der brillantähnliche wasserhelle **Phenakit** ist das reine Orthosilicat, Be_2SiO_4; der Euklas, Beryll und Smaragd enthält ausserdem Aluminiumsilicat, während der Chrysoberyll ein Berylliumaluminat ist.

Geschichtliches.

Die Beryllerde wurde 1797 von **Vauquelin** entdeckt, Berylliummetall wurde von **Wöhler** und **Bussy** 1828 isolirt, 1854 aber von **Debray** in grösserem Maassstabe dargestellt.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesiumgruppe.

Die Metalle der Magnesiumgruppe sind in erster Linie durch das verschiedene Verhalten ihrer **Sulfide** von einander zu unterscheiden. Während das Magnesium und das Beryllium mit Schwefel nur äusserst unbeständige Verbindungen liefern, lassen sich Zink, Cadmium und Quecksilber in Form unlöslicher Sulfide ZnS, CdS, HgS aus ihrer wässerigen Lösung niederschlagen und das weisse Zinksulfid ist mit dem hochgelben Cadmiumsulfid, dieses wieder mit dem schwarzen Quecksilbersulfid nicht zu verwechseln. Auch für die **Scheidung** dieser drei chemisch so nahe verwandten Elemente bieten die Sulfide einen sehr willkommenen Ausgangspunkt. Denn das Schwefelzink ist schon in ganz verdünnten Mineralsäuren so leicht löslich, dass es aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht herausfällt, so dass man unter solchen Umständen nur das Cadmium und das Quecksilber als Sulfide erhält. Von diesen löst sich das Schwefelcadmium in concentrirter Salzsäure leicht auf, während das Schwefelquecksilber, einmal gefällt, selbst ganz concentrirten Mineralsäuren (mit Ausnahme des Königswassers) widersteht, dagegen in Schwefelnatrium (nicht in Schwefelammonium) sich leicht auflöst. Von der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs und der Reducirbarkeit der Mercuriverbindungen zieht man in der Analyse Nutzen, indem man zur Erkennung von Quecksilberverbindungen das Zinnchlorür, zu ihrer quantitativen Bestimmung dagegen phosphorige oder unterphosphorige Säure (S. 361) als Reductionsmittel verwendet. Für die **Magnesiumsalze** pflegt man sich zur Abscheidung und Erkennung des gut krystallisirenden Ammoniummagnesiumphosphats, $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$, zu bedienen, welches man zur Gewichtsbestimmung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, überführt. Indessen kann man aus nicht zu verdünnter Lösung das Magnesium auch sehr gut mit Natronlauge als Hydroxyd fällen, welches beim Glühen in Oxyd übergeht und als solches gewogen wird. Eine Verwechselung des seltenen

Berylliumoxyds mit der Magnesia wird sich dabei leicht vermeiden lassen, wenn man berücksichtigt, dass die Beryllerde nicht, wie die Magnesia, alkalisch reagirt, im geglühten Zustande sich in verdünnten Säuren kaum auflöst, dagegen aber durch Schmelzen mit Aetzalkalien in lösliche Form übergeht.

Gesammtproduction der deutschen Kaliwerke an Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Borverbindungen, durchschnittliche Jahresproduction in Tonnen.

1. Geförderte Rohsalze.

Jahr	Carnallit	Kainit	Schönit[1]	Sylvinit	Steinsalz	Kieserit	Boracit
1860/69	93 978	4 188	184	—	49 559	345	8
1870/79	510 915	24 147	1 107	—	73 697	174	37
1880/89	785 386	223 129	15 643	3 055	184 080	9 199	146
1890/94	808 027	541 911	41 975	41 976	301 404	5 444	173
1895	782 944	649 152	20 388	76 097	259 424	3 012	145
1896	856 223	829 686	3 339	90 390	277 884	2 841	195
1897	851 272	975 814	36 372	84 105	288 036	2 619	184

2. Von den 1897 geförderten Kaliummagnesiumsalzen wurden verwendet:

	Zu Ackerbauzwecken		Zu chemischen Zwecken
	in Deutschland	im Auslande	
Kainit	665 758	266 876	43 180
Carnallit	55 949	5 133	790 190
Sylvinit	3 207	28 264	52 634

3. Producte der chemischen Kaliindustrie.

Jahr	Chlorkalium KCl	Kaliumsulfat K_2SO_4	Künstl. Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 + 6$ aq.	Calcinirtes Schönit $K_2Mg(SO_4)_2$	Kieserit $MgSO_4 + 1$ aq.	Düngesalz 38 Procent K[2]
1880/84	121 477	600	80	1 600	7 060	1 700
1885/89	121 658	7 280	523	9 198	24 433	11 576
1890/94	135 948	15 977	1 035	11 886	27 882	8 853
1895	134 538	13 403	898	8 248	25 115	5 106
1896	147 680	13 889	1 051	4 622	24 988	2 137
1897	142 314	15 403	922	7 415	25 669	3 062

[1]) Mit Hartsalz und Langbeinit. — [2]) In früheren Jahren noch ärmer an Kalium abgegeben.

Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium,	Lanthan,	Thor,
Gallium,	Ytterbium,	Vanadin,
Indium,	Titan,	Niob,
Thallium,	Zirkon,	Tantal,
Scandium,	Cer (Neodym, Praseodym,	Gadolinium (Terbium,
Yttrium,	Samarium),	Erbium, Thulium).

Aluminium.

Zeichen Al. Atomgewicht Al = 26,91. Specifisches Gewicht 2,6 bis 2,7. Schmelzpunkt gegen 700°. Dreiwerthig.

Vorkommen und Gewinnung.

Obwohl das Aluminium das häufigste von allen Metallen ist und in Folge seines regelmässigen reichlichen Vorkommens in allen älteren Felsarten und deren Zersetzungsproducten (Thon, Thonschiefer, Mergel) nicht weniger als 7,81 Procent der festen Erdkruste ausmacht (S. 56), so ist doch das Metall, welches der Reduction aus seinen Verbindungen einen sehr grossen Widerstand entgegensetzt, verhältnismässig spät bekannt geworden, und erst in neuerer Zeit wird es im grösseren Maassstabe auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Dies ist freilich nur bei Benutzung billigster Energiequellen (grosser Wasserkräfte) in lucrativer Weise durchführbar, da (bei einer Ausbeute von 65 Procent der Theorie) mit einer elektrischen Pferdekraftstunde nur 25 g Aluminium gewonnen werden. Bei Ueberwindung der chemischen Energie, die 1 kg Aluminium an Fluor oder an Sauerstoff kettet, beim Losreissen von 1 kg Aluminiumatomen von diesem Fluor oder Sauerstoff wird also eine Arbeit geleistet, welche vergleichbar ist der von 40 Pferden in einer Stunde geleisteten Arbeit.

Darstellung.

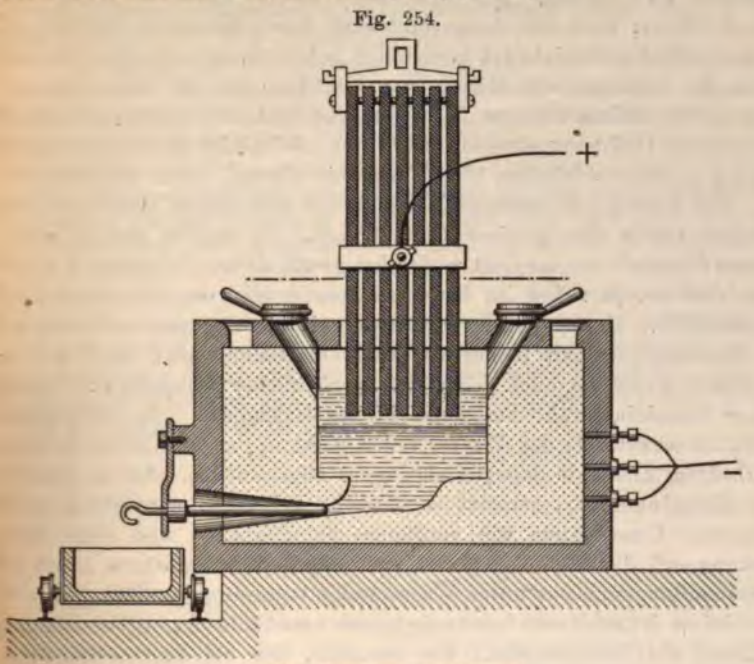
Als Ausgangsmaterialien dienen Kryolith, den man durch Zugabe von Chlornatrium noch leichter schmelzbar machen kann, und reine Thonerde, die in das geschmolzene Kryolithbad in dem Maasse eingetragen wird, als dieses durch die an der Kathode stattfindende Metallabscheidung ärmer an Aluminium wird.

Einen elektrischen Ofen für Aluminiumdarstellung nach Heroult zeigt Figur 254 und 255. Die Graphitfütterung des Ofens bildet die Kathode, während die Anode von einem Bündel von Kohlenstäben bezw. Kohlenplatten gebildet wird, denen durch einen massiven Kupfercontact der Strom zugeführt wird, der, um rationell zu arbeiten, eine Intensität von mindestens 4000 Ampère besitzen muss. Während sich an der Sohle des Ofens das Metall ansammelt, welches von Zeit zu Zeit abgestochen werden kann, tritt an der Kohlenanode nach den Gleichungen

$$AlF_3 = Al + 3F$$
$$Al_2O_3 = 2Al + 3O$$

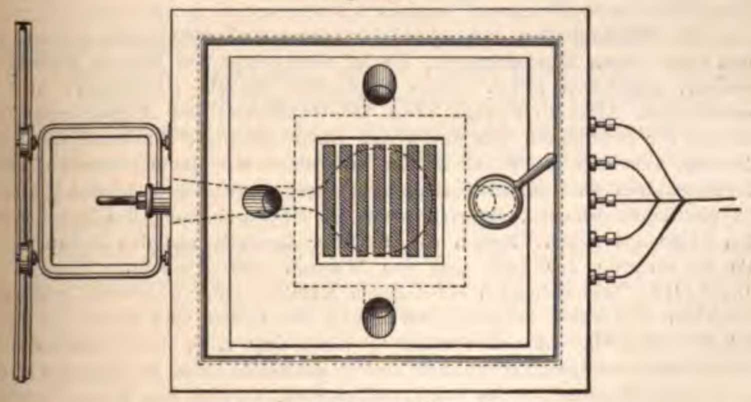
Fluor und Sauerstoff auf, welche sich aber nicht im freien Zustande entwickeln. Der Sauerstoff bildet mit dem Anodenmaterial Kohlenoxyd, das Fluor wahrscheinlich Fluorkohlenstoff, CF_4 (S. 469).

Fig. 254.



Aluminiumdarstellung (Aufriss).

Fig. 255.



Aluminiumdarstellung (Grundriss).

Eigenschaften.

Das Aluminium ist ein silberweisses Metall mit etwas bläulichem Scheine, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Es ist ductil und hämmerbar, seine Dehnbarkeit steht jener des Goldes und

Silbers am nächsten; es lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, lässt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein specifisches Gewicht ist in ziemlich hohem Grade von dem Drucke abhängig, dem man das Metall ausgesetzt hat; bei 22° zeigt das gegossene Aluminium das specifische Gewicht 2,64, das gehämmerte 2,68 und das zu Draht ausgezogene 2,70. Aluminium ist nicht magnetisch und leitet den elektrischen Strom drei- bis viermal besser als Eisen.

Chemische Eigenschaften.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in compactem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgase oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung und oxydirt sich in diesem Zustande auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch feiner Aluminiumdraht verbrennt in der Gasflamme. In compactem Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht in der Glühhitze; in fein vertheiltem Zustande dagegen als Pulver abgeschieden, oder in Gestalt von Blattaluminium, zersetzt es dasselbe bei 100°, wenngleich sehr langsam. Concentrirte wie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Metall, welches sich dagegen in Salzsäure sowie in Aetzalkalilaugen leicht unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Reines Aluminium ist auch sehr beständig gegen verdünnte organische Säuren, während ein Natriumgehalt des Metalles, der bei dem technischen Producte nicht selten 0,1 bis 0,3 Procent beträgt, natürlich sehr ungünstig auf seine Beständigkeit einwirkt.

Die Eigenschaften des Aluminiumatoms sind wesentlich andere, als man nach diesen Erscheinungen, die bei dem compacten Metalle beobachtet werden, annehmen sollte. Eine ungeheure Energie schlummert in dem metallischen Aluminium (vgl. oben bei Gewinnung des Aluminiums) und kommt für gewöhnlich nur durch den mehr zufälligen Umstand nicht zur Geltung, dass sich das Metall an der Luft sofort mit einem äusserst dünnen, durchsichtigen und unsichtbaren, aber doch ungemein widerstandsfähigen Oxydhäutchen bedeckt, das sich auch bei der Bearbeitung des Metalles auf den frischen blanken Flächen sofort wieder herstellt und das Metall gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers passiv macht. Eine solche Passivität lässt sich auch bei anderen Metallen unter gewissen Umständen erreichen und spielt bei der Verarbeitung des Eisens eine praktische Rolle. Sobald dieses Oxydhäutchen zerrissen wird, was z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchloridlösung geschehen kann, so zeigt das Metall eine ganz ausserordentliche Reactionsfähigkeit, zersetzt das Wasser spontan in stürmischer Reaction unter starker Wärmeentwickelung und entzündet sich an feuchter Luft. Ebenso wirkt geschmolzenes Aluminium ausserordentlich energisch auf die meisten Oxyde ein, in ähnlicher Weise wie dies beim Magnesium der Fall ist; ja das Aluminiummetall reducirt sogar viele Metalloxyde, die sonst nur im elektrischen Ofen zu reduciren sind. Ein Gemisch

Passivität von Metallen.

von Aluminiumfeile mit Eisenoxyd kann durch einen brennenden Magnesiumdraht in Reaction gebracht werden, und setzt sich dann so lebhaft um, dass die Temperatur auf helle Weissgluth steigt und das Eisen zu einem compacten Regulus zusammenschmilzt; ein solches Gemisch kann daher an Stelle von Schnellfluss (S. 511) Verwendung finden.

Geschichtliches.

Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in compactem Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1845 H. Sainte-Claire-Déville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Seitdem ist der Preis des Aluminiums zuerst durch die auf Veranlassung von Napoleon III. von Déville angestellten Bemühungen wesentlich gesunken; Déville's Bestrebungen liefen darauf hinaus, metallisches Natrium und Aluminiumchlorid möglichst wohlfeil zu beschaffen und diese Substanzen im Grossen mit einander umzusetzen. Dieses Verfahren leidet aber an dem principiellen Fehler, dass die Ausbeute an Aluminium zu gering ist; theoretisch können im günstigsten Falle aus 69 kg Natrium nur 27 kg Aluminium erhalten werden. Ein weiterer erheblicher Preissturz, der die Einführung des Aluminiums als Gebrauchsmetall ermöglichte, fand erst nach der Ausarbeitung und Einführung des elektrolytischen Verfahrens statt. 1 kg Aluminium kostete im Jahre

1855	2400 Mark
1856	300 „
1889	50 „
1892	5 „
1898	$2^1/_2$ „

Auf das Volumen berechnet, ist also der Preis des Aluminiums jetzt schon niedriger, als derjenige des Kupfers, und kaum doppelt so hoch, als derjenige des Zinks. Der Preis wird aber voraussichtlich noch sinken; Minet berechnet die Selbstkosten für die Darstellung von Aluminium unter günstigsten Verhältnissen zu 35 Pfennigen pro Kilogramm.

Production.

In dem letzten Jahre wurden einige Tausend Tonnen metallisches Aluminium umgesetzt; eine Steigerung des Consums steht zu erwarten.

Verwendung.

Das Aluminium eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Zähigkeit, seiner ziemlich guten Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse nach vielen Richtungen als Gebrauchsmetall; man stellt daraus Kochgeschirre aller Art, Feldflaschen, Boote und mannigfaltige kleine Gebrauchsgegenstände her. Das Blattaluminium hat im Buchdruck und für Papier- und Glasdecoration das an der Luft sich schwärzende Blattsilber völlig verdrängt. Bei elektrischen Einflüssen zeigt Aluminium eine Widerstandsfähigkeit, die diejenige des Platins vielleicht noch übertrifft (Verwendung zu Poldrähten in Plückerröhren). Für den Haus- und Küchengebrauch empfiehlt es sich auch gegenüber dem Kupfer und namentlich gegenüber dem sehr giftigen Nickel durch seine physiologische Harmlosigkeit, und für grosse Kochgeschirre durch seine Leichtigkeit, verbunden mit guter Leitfähigkeit für die Wärme. In vielen Fällen (für Büchereinbände, Decorationen, Schachtelfabrikation) ist vielleicht der Carton mit Vortheil durch das nicht feuergefährliche Aluminium zu ersetzen. — Ein

erheblicher Theil des gegenwärtig producirten Aluminiums wird auch in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse, sowie für Aluminiumlegirungen verbraucht.

Legirungen des Aluminiums.

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Einige davon können krystallisirt erhalten werden. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und kann zum Löthen des Aluminiums angewendet werden; neuerdings verwendet man aber als **Aluminiumloth** eine Legirung von 10 g Aluminium, 10 g 10procentigem Phosphorzinn, 80 g Zink und 290 g Zinn. Legirungen mit Kupfer (**Aluminiumbronze**) sind durch grosse Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine Legirung von 10 Procent Aluminium und 90 Procent Kupfer findet zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräthen, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguss hat man Aluminiumbronze anzuwenden versucht. Aluminiumamalgam, d. h. ein Aluminium, dessen oberflächliche Oxydhaut durch Amalgamiren zerstört worden ist, ist eine überaus reactionsfähige Substanz, die in folgender Weise gewonnen wird.

Aluminiumamalgam.

Darstellung reactionsfähigen Aluminiums.

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, mit Wasser abgespült und zweimal je 2 Minuten mit ½procentiger Quecksilberchloridlösung behandelt. Dann wäscht man wieder mit kaltem Wasser und trocknet, sobald die nun reactionsfähig gewordenen Späne das Wasser zu zersetzen anfangen, durch Waschen mit Alkohol, Aether und Petroläther. Man bewahrt das amalgamirte Aluminium unter Petroläther auf.

Das so dargestellte **reactionsfähige Aluminium** zersetzt das Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwickelung und verwandelt sich unter Wasser in wenigen Stunden vollständig in Aluminiumhydroxyd. Es muss unter einer indifferenten Flüssigkeit aufbewahrt werden, da es sich an der Luft oxydirt, an feuchter Luft sogar spontan entzündet. Es ist das beste Trockenmittel für organische Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Aether, denen es bei längerer Berührung jede Spur anhaftender Feuchtigkeit entzieht, und wird als **neutrales Reductionsmittel** in der organischen Chemie angewandt.

Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Aluminiumsesquioxyd.

Das **Aluminiumsesquioxyd**, Al_2O_3 = 101.46, bildet im krystallisirten Zustande die unter dem Namen **Saphir** und **Rubin** bekannten kostbaren Edelsteine und den **Korund**. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, ihre Kernform ist ein Rhomboëder.

Saphir.

Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schön blaue Farbe.

Rubin.

Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs.

während gelb gefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein. Der gemeine Korund ist durch Eisenoxyd undurchsichtig, der Schmirgel enthält ausser Eisenoxyd auch noch Quarz beigemengt. Korund lässt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden; Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt. Korund.

Amorphe Thonerde wird in grossen Massen künstlich durch Glühen von Thonerdehydrat $Al(OH)_3$ dargestellt. Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar, und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen. Die amorphe Thonerde ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, oder heftig geglüht, eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien, oder mit saurem, schwefelsaurem Kalium wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen, durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird. Das specifische Gewicht der Thonerde beträgt, je nach der Art ihrer Bildung, 3,7 bis 4,2; ihre Härte nähert sich im krystallisirten Zustande derjenigen des Diamants. Eigenschaften.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden als Edelsteine Anwendung, Korund und Schmirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen. Die reine amorphe Thonerde wird wesentlich zur Darstellung von Aluminiummetall benutzt. Anwendung.

Das Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), $Al(OH)_3 = 77{,}55$, findet sich als Hydrargyllit, das wasserärmere Hydroxyd $O{=}Al{-}OH$ kommt als Diaspor vor. Ein unreines, eisenoxydhaltiges Aluminiumoxyd ist der Bauxit. Aluminiumhydroxyd.

Zur Reinigung des Bauxits schmilzt man ihn mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwickelung ein Natriumaluminat entsteht, dessen wässerige Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd reines Thonerdehydrat fallen lässt. Auch aus dem Kryolith, Na_3AlF_6, stellt man zu gleichem Zwecke Natriumaluminat her, indem man ihn mit Calciumcarbonat oder mit Aetzkalk aufschliesst:

$$Na_3AlF_6 + 3\,CaO = Al(ONa)_3 + CaF_2\;;$$

das beim Auslaugen der Fritte in Lösung gehende Natriumaluminat lässt

beim Einleiten von Kohlendioxyd Thonerdehydrat fallen; beim Eindampfen der Lauge erhält man Soda (vergl. S. 537).

Eigenschaften des Thonerdehydrats.

Das nach den beschriebenen technischen Methoden oder durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak erhaltene Thonerdehydrat ist eine gallertartig durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Salze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischer Kali- und Natronlauge in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich, löslich dagegen in Chloraluminium und in essigsaurem Aluminium. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt Chloraluminium oder das essigsaure Salz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd in Wasser gelöst auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte, und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Anwendung.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigenthümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Ausserdem dient das Thonerdehydrat zur Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun, sowie zur Gewinnung reiner Thonerde für Aluminiummetall.

Aluminate.

Sowohl das Thonerdehydrat, $Al(OH)_3$, als auch das wasserärmere Hydrat O=Al–OH bildet leicht Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, die Aluminate. Wir haben bereits gesehen, dass die Alkalialuminate in Wasser löslich sind und durch Kohlensäure sofort zersetzt werden; die zweiwerthigen Metalle der Magnesiumgruppe bilden dagegen beständige, unlösliche Aluminate, welche alle in regulären Octaëdern krystallisiren. Als edle Mineralien kommen so in der Natur vor:

Spinell	$Mg Al_2O_4$,
Gahnit	$Zn Al_2O_4$,
Pleonast	$Fe Al_2O_4$,
Chrysoberyll	$Be Al_2O_4$.

Die allgemeine Formel dieser Aluminate, wenn wir mit M ein zweiwerthiges Metall (Mg, Zn, Fe, Be) bezeichnen, ist:

$$O{=}Al{-}O{-}M{-}O{-}Al{=}O \; .$$

Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit

künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

Verbindungen des Aluminiums mit den übrigen Metalloiden.

Schwefel-aluminium.

Schwefelaluminium, Al_2S_3, entsteht durch Glühen von Aluminiumhydroxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe. Es bildet eine hellgelbe, schwer schmelzbare, aus dem Schmelzflusse krystallisirende Masse und zersetzt sich an feuchter Luft in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Aluminiumoxyd und Schwefeldioxyd.

Aluminium-sulfat.

Das Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$, findet sich natürlich als Haarsalz, Federalaun, Aluminit oder Websterit; es wird im Grossen durch Erhitzen reiner Thonerde oder von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure fabrikmässig dargestellt. Es krystallisirt in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln oder Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf, und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen.

Aluminiumsulfat dient in der Färberei namentlich für Alizarin als Beize und in den Papierfabriken zum „Leimen" des Papieres, ein Process, welcher darin besteht, dass durch doppelte Umsetzung von Harzseife mit Aluminiumsulfat in der Papierfaser ein Niederschlag von harzsaurer Thonerde erzeugt wird. Ueberhaupt dient das Aluminiumsulfat in allen den Fällen, wo man früher Alaun anwandte, und verdrängt in Folge seines höheren Thonerdegehaltes dieses Doppelsalz, welches die ältere Technik allein benutzte, für welche die Darstellung des schwer krystallisirenden Aluminiumsulfats noch eine zu schwierige Operation war.

Alaune.

Das Aluminiumsulfat ist, wie die Formel $Al_2(SO_4)_3$ ergiebt, ein ziemlich complexes Salz (vgl. S. 182), welches im Molecül 3 Schwefelsäurereste und 2 Atome Aluminium enthält; es besitzt das Bestreben, in einfachere Salze mit nur einem Atom Aluminium und nur zwei Schwefelsäureresten überzugehen. Dies ist möglich, wenn das vierte Wasserstoffatom der beiden Schwefelsäurereste durch ein einwerthiges Metall ersetzt wird. So entstehen die regulär krystallisirenden, mehr oder minder schwer löslichen Alaune von der allgemeinen Formel $AlR(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, worin R Kalium, Rubidium, Cäsium oder ein anderes einwerthiges Metall bedeutet. Wie wir später sehen werden, kann in den Alaunen auch das Aluminium durch andere dreiwerthige Metalle (z. B. Eisen, Chrom, Thallium, Vanadin) ersetzt werden, ohne dass der allgemeine Charakter der Verbindung, die reguläre Krystallform und die Eigenschaft, 12 Molecüle Wasser zu binden, dadurch geändert wird. Die allgemeine Structurformel sämmtlicher Alaune, wenn wir mit $\overset{III}{M}$ ein dreiwerthiges, und mit $\overset{I}{R}$ ein einwerthiges Metall bezeichnen, ist:

$$\begin{array}{l} SO_2<^{O\diagdown}_{O-}\overset{III}{M} \\ SO_2<^{O\diagup}_{O-\overset{I}{R}} \end{array} + \quad H_2O\ .$$

Darstellung.

Man stellt die Alaune durch Vermischung von Aluminiumsulfatlösung mit der Lösung eines einwerthigen Metallsalzes dar; wendet man concentrirte Lösungen an, so krystallisirt der Alaun meist direct heraus:

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2\,AlK(SO_4)_2\,.$$

Früher laugte man zur Gewinnung des Kaliumalauns die bei Tolfa in der Nähe von Rom vorkommende alaunhaltige, vulcanische Erde mit Wasser aus (römischer Alaun), oder man benutzte den an sehr verschiedenen Stellen vorkommenden Alaunschiefer, einen mit Braunkohle und Schwefeleisen gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überliess oder röstete, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu Ferrosulfat (Eisenvitriol) und freier Schwefelsäure oxydirte:

$$FeS_2 + 7\,O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4\,,$$

welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigte. Die geröstete oder verwitterte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge concentrirt, wobei Eisenvitriol sich ausschied, und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Den schwerer löslichen Rubidiumalaun kann man direct aus rubidiumreichem Carnallit mit Aluminiumsulfat ausfällen, wobei ausser Chlormagnesium auch Chloraluminium in der Lösung bleibt.

Eigenschaften.

Die Alaune zeichnen sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und sind in kaltem Wasser sehr viel schwerer löslich, als in heissem. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; in der Löslichkeit und im Schmelzpunkte sind die Alaune wesentlich von einander verschieden:

	100 g Wasser von 16° lösen	Schmelzpunkt
Natriumalaun, $AlNa(SO_4)_2 + 12\,H_2O$	51 g	66 Grad
Kaliumalaun, $AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$	15 „	92½ „
Ammoniumalaun, $AlNH_4(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ . . .	12 „	94½ „
Rubidiumalaun, $AlRb(SO_4)_2 + 12\,H_2O$	2,2 „	105 „
Cäsiumalaun, $AlCs(SO_4)_2 + 12\,H_2O$	0,6 „	120½ „

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verlieren die Alaune zunächst Wasser (gebrannter Alaun), bei sehr hoher Temperatur auch Schwefelsäure. Der Ammoniumalaun hinterlässt beim starken Glühen reine Thonerde.

Chloraluminium.

Das Chloraluminium, $AlCl_3$, wurde früher zur Gewinnung des Aluminiums fabrikmässig durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorstrome dargestellt, wobei man es aber meist in sehr unreinem Zustande erhält. Gegenwärtig ist es daher viel zweckmässiger, umgekehrt das Chloraluminium aus Aluminiummetall darzustellen, indem man dieses im Salzsäurestrome erhitzt. Das Chlorid ist sehr flüchtig und sublimirt in farblosen, hexagonalen Tafeln, oder es bildet dichte, blätterige Krystallmassen, die nur bei schnellem Erhitzen oder unter erhöhtem Druck geschmolzen werden können, ohne sich vorher zu verflüchtigen. Die Dampfdichte entspricht zwischen 700° und 1300° der Formel $AlCl_3$ (Nilson und Pettersson); ältere

ersuche, welche bei 440° die doppelte Dampfdichte ergeben hatten, ben sich als falsch herausgestellt, und die Schreibweise Al_2Cl_6 für s Aluminiumchlorid entbehrt daher jeder Begründung.

Diese leider vielfach übliche unrichtige Formulirung ist schon deswegen nz verwerflich, weil sie das Aluminium als ein vierwerthiges Metall erheinen lässt, wofür jeder Anhaltspunkt fehlt. Das Aluminium ist gerade nes der wenigen Elemente mit constanter Valenz und muss entschieden als ·eiwerthig bezeichnet werden.

Eigenschaften.

Aluminiumchlorid raucht an der Luft, zersetzt sich mit der Luftuchtigkeit sofort in Thonerde und Salzsäuregas und löst sich in 'asser unter Zischen und starker Erhitzung, also unter ähnlichen rscheinungen, wie das Phosphorpentachlorid (S. 370). Was dabei für iemische Vorgänge sich abspielen, wissen wir nicht. Beim Erkalten ler beim Eindampfen im Vacuum erhält man säulenförmige Krystalle n unbekannter Constitution, welche die empirische Zusammensetzung $lCl_3 + 6H_2O$ besitzen, aber beim Erwärmen nicht etwa in Wasser nd Chloraluminium zerfallen, sondern sich in Salzsäure, Wasser und honerde spalten. In geringerem Grade haben wir diese merkwürdigen erhältnisse bereits beim Chlormagnesium kennen gelernt; sie kehren i vielen anderen Chloriden, z. B. beim Eisenchlorid, wieder.

Verwendung.

Wasserfreies Chloraluminium ist eine überaus reactionsfähige Subanz, die mit Chloralkalien, mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, hwefeldioxyd, den Chloriden und Oxychloriden des Phosphors, Stickoffs und Schwefels, sowie mit vielen Kohlenwasserstoffen Verbindungen ngeht. Es dient als energisches Condensationsmittel bei der organihen Synthese.

Aluminiumbromid, -jodid.

Das Aluminiumbromid $AlBr_3$, schmilzt bei 93°, siedet bei 265° nd zeigt das specifische Gewic t 2,54; das Aluminiumjodid, AlJ_3, nterbleibt beim Digeriren einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit luminiumspänen nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als farbse Krystallmasse vom specifischen Gewicht 2,63; es schmilzt bei 185° und edet bei 350°.

Aluminiumfluorid.

Thonerdehydrat löst sich leicht in wässeriger Flusssäure. Die ösung lässt sich in verdünntem Zustande unverändert aufbewahren nd findet Verwendung zur Fixirung von Beizenfarbstoffen (vgl. S. 584); concentrirtem Zustande zersetzt sie sich aber rasch, indem das lösche Aluminiumfluorid, AlF_3, in eine unlösliche, sich abscheidende lodification übergeht. Dieses unlösliche Fluoraluminium, AlF_3, isst sich durch Sublimation im Wasserstoffstrome bei Weissgluth in nnähernd würfelförmigen Rhomboëdern erhalten. Mit überschüssiger lusssäure bildet die Thonerde die Aluminiumfluorwasserstoffiure, H_3AlF_6, deren Natriumsalz, Na_3AlF_6, als Kryolith in Grönnd in beträchtlichen Massen vorkommt und zur Darstellung von Soda nd von reiner Thonerde dient (S. 583).

Kryolith.

Aluminiumphosphat.

Das **Aluminiumphosphat**, $AlPO_4 + 4 H_2O$, kommt natürlich im Mineralreiche als **Gibbsit** vor. Das durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit orthophosphorsaurem Natrium dargestellte ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag von nicht immer constanter Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Wavellit und Kalaït.

Das unter dem Namen **Wavellit** bekannte Mineral enthält phosphorsaures Aluminium mit Fluoraluminium. Ein basisches Aluminiumphosphat ist der **Kalaït**, dessen schön gefärbte Varietäten als **Türkis** einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

Boraluminium.

Ein **Boraluminium**, AlB_2, ist in kupferrothen, metallglänzenden, monoklinen Tafeln erhalten worden; **Boraluminiumbronze** ist fester, dauerhafter und leichter schmelzbar, als die lediglich aus Aluminium mit viel Kupfer hergestellte Stahlbronze.

Aluminiumcarbid.

Das Aluminiumcarbid, Al_4C_3, ist ein Nebenproduct der elektrolytischen Darstellung des Aluminiummetalles und dient zur Bereitung von Methan (S. 437). Ein Aluminiumcarbonat ist nur bei sehr niedriger Temperatur beständig; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich sofort in Thonerde und Kohlendioxyd; Carbonate fällen daher aus Aluminiumsalzlösungen unter Aufschäumen Aluminiumhydroxyd.

Aluminiumsilicat.

Ein reines **Aluminiumsilicat** der Formel Al_2SiO_5 oder $O{=}Al{-}SiO_3{-}Al{=}O$ ist der **Disthen**; wasserhaltige Aluminiumsilicate entstehen in grossen Massen als Verwitterungsproducte des Feldspaths und bilden einen wesentlichen Bestandtheil der als **Thon**, **Kaolin** oder **Porcellanerde** (quarzhaltig) und **Mergel** (kalkhaltig) bekannten mächtigen Ablagerungen.

Thonerde-Doppelsilicate.

Aluminium-Doppelsilicate kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten von sehr mannigfaltiger und complexer Zusammensetzung vor. Die meisten leiten sich von **Polykieselsäuren** (vergl. S. 489) ab.

Kalium-Aluminium-Silicate.

Kieselsaures Kalium-Aluminium enthalten die unter dem Namen **Feldspathe** bekannten Mineralien, von welchen der **gemeine Feldspath** (Orthoklas), im monoklinen Systeme krystallisirend, nach der Formel $AlKSi_3O_8$ zusammengesetzt ist. Seine Structurformel kann geschrieben werden:

```
           O╲   III
SiO <        ╲
           O──Al
             ╱
           O╱
SiO <
           O
SiO <        I
           O──K
```

Im **Natronfeldspath** oder **Albit** ist das Kalium durch Natrium vertreten. Andere Feldspathe haben eine complexere Zusammensetzung. Die Feldspathe sind Hauptgemengtheile des Granits, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten. Der sogenannte **Glimmer**, auch ein Kalium-Aluminiumsilicat, ist ebenfalls ein Gemengtheil des Granits, Gneises und des Glimmerschiefers. **Kieselsaures Lithium-Aluminium** ist der Hauptbestandtheil des **Petalits**. Auch mit Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Baryum bildet kieselsaures Aluminium zahlreiche Doppelsilicate, wozu unter anderen die **Granaten** und **Zeolithe** gehören.

Topas.

Der **Topas** ist eine Verbindung von **Fluoraluminium** mit **Aluminiumsilicat**.

Ultramarin.

Der **Ultramarin** oder **Lasurstein** enthält als Hauptbestandtheile Aluminium und Silicium, ausserdem aber Natrium, Calcium und Schwefel. Die Constitution des Ultramarins ist unbekannt, wohl aber wird diese merkwürdige Substanz, eine der schönsten der anorganischen Farbstoffe, im Grossen künstlich gewonnen. Einen **grünen Ultramarin** gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, den **blauen**, indem man den grünen unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt.

Industrie der Thonerde.

Chamotte.

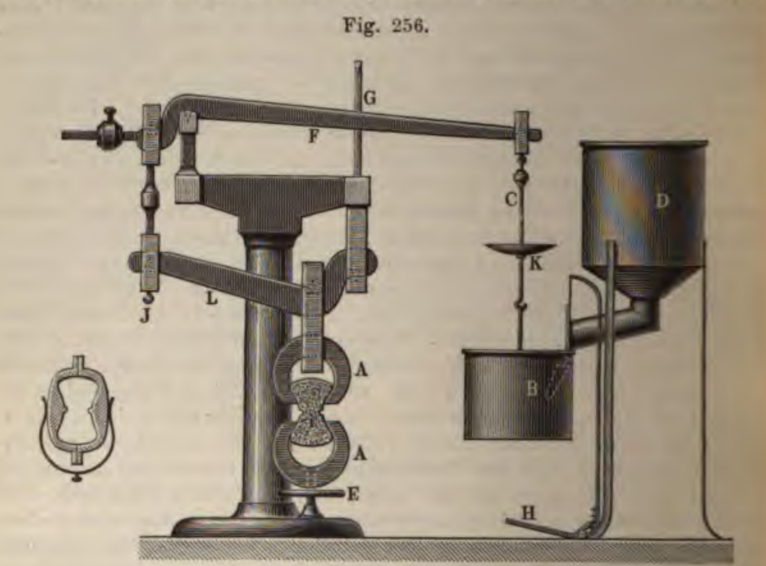
Reines Aluminiumsilicat, welches beim Glühen des wasserhaltigen Thones zurückbleibt, ist ausserordentlich feuerbeständig und findet daher als **Chamotte** sehr vielseitige industrielle Verwendung, namentlich für Hüttenwerke und alle anderen pyrochemischen Betriebe. Je unreiner der Thon ist, je mehr er z. B. Kalk oder gar Alkali enthält, desto geringer ist seine Feuerbeständigkeit; er schmilzt dann bei hoher Temperatur zu einem dunkeln Glase oder zu einer Schlacke zusammen. In der **Thonwaaren- und Steingutindustrie** zieht man von dieser Eigenschaft in der Weise Nutzen, dass man den geformten und getrockneten Thon vor dem Brennen mit solchen leichter schmelzbaren Substanzen (Kalk, Feldspath, Borax und leider meist auch Bleioxyd) oberflächlich imprägnirt, und dadurch eine **Glasur** erzeugt, die häufig mit Metalloxyden gefärbt wird. **Fayence** ist ein besseres Steingut mit undurchsichtiger, weisser Glasur. **Porcellan** ist durch und durch so stark und gleichmässig gefrittet, dass es das Licht durchlässt, und besitzt eine vollkommen durchsichtige, wasserhelle Glasur. Zu seiner Fabrikation geht man von dem **Kaolin** aus, wie er sich als Verwitterungsproduct des Porphyrs bei Halle, Carlsbad, Meissen, Passau, auch in China und Japan in sehr reiner Form vorfindet; dieser Thon ist mit lauter kleinen Quarzkryställchen durchsetzt, die den Verwitterungsprocess überstanden haben. Er wird sehr sorgfältig gemahlen und geschlämmt und erhält dann noch einen Zusatz von ebenso sorgfältig geschlämmtem Feldspath und Quarz oder eisenfreiem Quarzsand. Grösste Reinheit der Materialien und sorgfältigste Mischung ist ein Haupterfordernis der Porcellanfabrikation; die geformten Stücke erhalten beim ersten Brande bei Rothgluth (700 bis 800°) nur eine ganz geringe Festigkeit, die eben nur genügt, um die Stücke in ein durch aufgeschlämmten Feldspath milchiges Wasser einzutauchen, wobei die Wasser begierig ansaugende poröse Masse sich an der Oberfläche mit dem leicht schmelzbaren Pulver imprägnirt. Beim zweiten Brande, bei etwa 1600°, frittet und schwindet die Masse durch und durch und die Glasur schmilzt vollständig. Man unterscheidet das thonerdereiche **Hartporcellan** von dem an Feldspath und auch an Quarz reicheren, sehr stark durchscheinenden **Weichporcellan**.

Mörtelmaterialien.

Der **gebrannte Kalk**, CaO, ist einer der wichtigsten Stoffe der chemischen Grossindustrie. Er wird zur Herstellung von **Mörtel**, einem Gemenge von gelöschtem Kalk mit Sand, verwendet und durch Brennen von kohlensaurem Calcium erhalten; Beimengungen von Thonerdesilicat, Thon und Magnesia verlangsamen, je nach der Menge, das Löschen des Kalkes oder verhindern es gänzlich; solcher Kalk heisst **magerer** bezw. **todtgebrannter Kalk** und ist als Bindemittel für Bausteine und zum Verputz nicht brauchbar. Höchst werthvoll sind aber diese Beimengungen des Kalkes

für die Anwendung zu Bindemitteln, die auch im Wasser erhärten; während nämlich die bindende Wirkung des ersterwähnten sogenannten Luftmörtels auf Kohlendioxydaufnahme aus der Luft und Uebergehen in den harten Marmor beruht, gewinnen die Wassermörtel oder Cemente ihre Härte durch chemische Bindung von Wasser an die Silicate der Thonerde und des Kalkes. Die Cemente kommen natürlich in Italien als Puzzolane vor, vulcanische Tuffe, durch Zertrümmerung von Laven entstanden, dann als Duck- oder Tuffstein (gepulvert Trass genannt) am Rhein, in der Eifel und in Bayern, als Santorinerde von der griechischen Insel Santorin und als Bimsstein. Nach ihrer Zusammensetzung und der künstlichen Darstellung unterscheidet man Puzzolancemente, welche nur wenig Kalk enthalten (bis 8 Procent CaO), Romancemente, schwach gebrannte Cemente mit überschüssigem,

Fig. 256.



Prüfung des Cements auf Zugfestigkeit.

freiem Aetzkalk (etwa 50 Procent CaO) und den bei Weitem wichtigsten Portlandcement; dieser wurde bereits 1824 in England künstlich dargestellt durch Brennen der Mischungen von Kalkstein und Thon, in Deutschland erst seit 1852. Die chemische Zusammensetzung des Portlandcements kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken; ein wesentliches Erforderniss desselben ist aber, dass fast aller Kalk in chemischer Verbindung in ihm enthalten ist. Er wird im Grossen dargestellt durch Brennen einer innigen Mischung von Kalk und Mergel (als wesentlichste Bestandtheile) bis zur Sinterung, und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit; dieses feine, grünlichgraue Pulver vom specifischen Gewicht 3,05 bis 3,2, welches, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in wenigen Stunden unter kaum fühlbarer Erwärmung „abbindet“ oder „anzieht“, wird dadurch fest und erhärtet nach Wochen und Monaten zu Stein, ohne sein Volumen zu verändern.

Die Zusammensetzung von Portlandcement ist etwa folgende:

CaO . . .	54 bis 62 Proc.		Alkali . .	0,6 bis 3 Proc.
MgO . .	0,6 „ 2,4 „		SO_3 . . .	0,3 „ 1 „
SiO_2 . . .	21 „ 24 „		CO_2 . . .	0,8 „ 4 „
Al_2O_3 . .	7 „ 11 „		Wasser . .	0,5 „ 2 „
Fe_2O_3 . .	3 „ 6 „			

Prüfung des Cements.

Die **Prüfung** des Cements besteht wesentlich in der Bestimmung seiner [F]estigkeit, die durch zwei verschiedene Proben ermittelt wird. Die **Zug-[fe]stigkeit** wird an lemniscatenförmigen Stücken (Figur 256) festgestellt, [di]e bereits kürzere oder längere Zeit im Wasser gelegen haben. Aus *D* fliesst [fe]ines Schrot in den Eimer *B*; wenn in Folge dieser Belastung das zwischen [di]e Bügel *AA* eingeschaltete Cementstück zerreisst, so hört der Zulauf von [Sc]hrot selbstthätig auf und *B* kann gewogen werden. Zur Feststellung der [D]**ruckfestigkeit** belastet man in sehr kräftigen Stahlapparaten würfel-[fo]rmige Cementstücke, bis sie zermalmt werden.

Gallium.

Atomgewicht Ga = 68,5. Specifisches Gewicht 5,96 bei 24,5°. Schmelz-[pu]nkt 30,15°.

Gallium ist von **Lecocq de Boisbaudran** 1875 in der Zink-[bl]ende von Pierrefitte (Pyrenäen) mit Hülfe des Spectroskops auf-[ge]funden worden; man hat es später auch in anderen Blenden gefunden, [w]enn auch immer nur in sehr geringen Mengen.

Das Gallium bietet ein hohes theoretisches Interesse, weil es eines der-[je]nigen Metalle ist, deren Existenz **Mendelejeff** bereits 1869 vorausgesagt [ha]tte. Gallium ist von den hypothetischen Elementen **Mendelejeff's** zu-[er]st wirklich gefunden worden; eine ganze Reihe von Eigenschaften des [M]**endelejeff'schen** Ekaaluminiums und seiner Verbindungen stimmen gut [m]it denen des Galliums und seiner Verbindungen überein. So z. B. gab [M]**endelejeff** das Atomgewicht des Ekaaluminiums zu etwa 68 an, Gallium [ha]t das Atomgewicht 68,5; das specifische Gewicht sollte nach **Mendelejeff** [5,9] sein, man fand 5,96 (bei 24,5°). Ferner fanden sich folgende Eigen-[sc]haften des Ekaaluminiums beim Gallium wieder: die dem Aluminium ent-[sp]rechende beständige Oxydform Ga_2O_3, die Flüchtigkeit der Chlorverbin-[du]ngen des Galliums, die im Vergleich zum Aluminiumsulfid grössere Be-[stä]ndigkeit des Galliumsulfids, Ga_2S_3, gegen Wasser, sowie seine Fällbarkeit [du]rch Schwefelammonium (allerdings nur bei Gegenwart anderer Metallsalze).

Die Untersuchung des Galliums wird durch sein ausserordentlich ge-[ri]nges Vorkommen sehr erschwert; so lieferten 4000 kg einer schwarzen [B]lende von Bensberg am Rhein nur 50 g des Metalles.

Das freie Metall, erhalten durch Elektrolyse einer concentrirten alkali-[sc]hen Lösung seines basischen Sulfats, ist bläulichweiss und hart, schmilzt [be]i 30,15° und hat das specifische Gewicht 5,96 bei 24,5°, bezogen auf Wasser [vo]n derselben Temperatur; das einmal geschmolzene Metall, welches bei [24],7° das specifische Gewicht 6,07 zeigt, bleibt leicht, selbst bei Winterkälte, [in] überschmolzenem Zustande. In Salzsäure und Alkalien löst sich Gallium [le]icht unter Wasserstoffentwickelung auf, von siedendem Wasser wird es [ni]cht angegriffen.

Die wichtigsten der bis jetzt bekannten **Verbindungen** des Galliums sind:

Galliumoxyd, Ga_2O_3, durch Glühen des Nitrates erhalten; eine weisse Masse, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, sublimirt. Das Hydroxyd, $Ga(OH)_3$, fällt aus den Lösungen der Salze durch Alkalien als ein weisser, flockiger, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Galliumdichlorid, $GaCl_2$, erhalten durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit Metall; weisse Krystalle, die bei 164° schmelzen und bei etwa 535° sieden; sie zeigen, ähnlich dem Metall, starke Ueberschmelzung.

Galliumtrichlorid, $GaCl_3$, entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas; es schmilzt bei 75,5° und erstarrt dann zu grossen, weissen, an der Luft rauchenden hygroskopischen Krystallen, die bei 215 bis 220° sieden. Die Dampfdichte entspricht bei 440° der obigen Formel $GaCl_3$. Ausserdem scheint noch eine sehr flüchtige, durch blosse Handwärme sublimirbare Modification des Galliumtrichlorids zu existiren.

Galliumnitrat, $Ga(NO_3)_3$ und **Galliumsulfat**, $Ga_2(SO_4)_3$, sind weisse, sehr zerfliessliche Körper. Die verdünnte Sulfatlösung scheidet beim Erhitzen ein basisch schwefelsaures Salz ab, das zur Darstellung des Metalles dient (vgl. oben). Mit Ammoniumsulfat entsteht ein Alaun, der in seinen Eigenschaften durchaus dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid, Ga_2S_3, wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder (bei Gegenwart anderer Metallsalze) aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt (vgl. Zink).

Zum Nachweis des Galliums und zur Prüfung auf seine Reinheit dient das Spectroskop. Das Spectrum des Galliums zeichnet sich durch zwei violette Linien aus.

Indium.

Atomgewicht In = 112,8. Specifisches Gewicht 7,42 bei 17°. Schmelzpunkt 176°.

Das Indium kommt, wie das Gallium, nur in sehr geringen Mengen in der Natur vor, nämlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harz. In einer Freiberger Zinkblende wurde es 1863 von **Reich** und **Richter** mittelst des Spectroskops gefunden, und zwar zufällig, als man nach dem zwei Jahre vorher entdeckten Thallium suchte.

Das Indium erweist sich in seinen Eigenschaften durchaus als ein Analogon des Aluminiums und Galliums.

Das Metall ist silberweiss, weich und zähe, hat das specifische Gewicht 7,42 bei 17°, schmilzt bei 176° und verflüchtigt sich erst bei Weissgluth. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig unter Wasserstoffentwickelung löslich, sehr leicht dagegen in Salpetersäure; gegen siedendes Wasser ist es beständig; an der Luft zur Rothgluth erhitzt, verbrennt es mit blauvioletter Flamme zu hellgelbem Oxyd In_2O_3. Dieses Oxyd ist bei Weissgluth noch unschmelzbar und hat das specifische Gewicht 7,18.

Das **Indiumhydroxyd**, $In(OH)_3$, gleicht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften dem Aluminium- und Galliumhydroxyd.

Indiumtrichlorid, $InCl_3$, entsteht wie $AlCl_3$ und $GaCl_3$ durch Erhitzen des Metalles oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrome; es sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in weissen, sehr hygroskopi-

schen Krystallen bei etwa 500°; der Dampf hat bei Hellrothgluth das specifische Gewicht 7,6 und entspricht der obigen Formel $InCl_3$. Ein Dichlorid des Indiums, $InCl_2$, ist durch Erhitzen des Metalles im Chlorwasserstoffstrome erhalten worden; es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weissen Krystallmasse erstarrt und schon durch Wasser zu Trichlorid und metallischem Indium zersetzt wird; es ist aber in der Wärme sehr beständig. Das dem Galliumdichlorid in Darstellung und Eigenschaften entsprechende Indiumsalz ist aber nicht das Dichlorid, sondern das Monochlorid, $InCl$.

[Man erkennt aus der Existenz der drei Chlorverbindungen des Indiums, der zwei des Galliums und der einen des Aluminiums, dass in der Aluminiumgruppe die Fähigkeit, Chlorverbindungen zu bilden, mit steigendem Atomgewicht zunimmt.]

Indiumnitrat $In(NO_3)_3 + 3H_2O$ und Indiumsulfat $In_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ sind den entsprechenden Gallium- bezw. Aluminiumverbindungen ganz ähnlich; auch bildet das Sulfat mit Ammoniumsulfat einen Alaun vom Schmelzpunkt +36°. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Indiumlösungen einerseits dem folgenden Analogon des Aluminiums, dem Thallium, andererseits den in horizontaler Reihe benachbarten Elementen Cadmium und Zinn ähnlich; Indiumsulfid In_2S_3 ist braun, aber aus den Lösungen der Salze fällt durch Schwefelwasserstoff das gelbe Sulfhydrat, welches durch Schwefelammonium nur wenig gelöst, grösstentheils aber in eine voluminöse weisse Masse verwandelt wird.

Dem Indium gehören zwei scharfe Linien, eine blaue und eine violette, an (Wellenlängen 451 und 410, s. die Spectraltafel S. 557).

Thallium.

Zeichen Tl. Atomgewicht Tl = 202,60. Specifisches Gewicht 11,8 bis 11,9. Schmelzpunkt gegen 290°.

Vorkommen. Das Thallium kommt, wahrscheinlich an Schwefel gebunden, in der Natur, wie es scheint, ziemlich verbreitet vor: so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden; in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen; im Schlamme der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker am Harze und Aachen; im Carnallit von Stassfurt und in der Nauheimer Soole. Auch im Crookesit, einem schwedischen, aus einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium bestehenden Minerale, welcher etwa 17,25 Procent Thallium enthält, sowie in dem ähnlichen Berzelianit, im Lepidolith und Glimmer hat man es aufgefunden.

Darstellung. Zur Bereitung von Thalliumverbindungen geht man am besten von thalliumhaltigen Zinklaugen (vgl. S. 565) aus. Zinkblech fällt aus solchen Laugen metallisches Thallium neben Kupfer und Cadmium; durch verdünnte Schwefelsäure geht das Thallium leicht wieder in Lösung und wird durch Jodkalium als Jodür TlJ niedergeschlagen, während Cadmium dadurch nicht gefällt wird. Das Jodür wird durch Abdampfen mit Schwefelsäure in *Sulfat* verwandelt und dieses elektrolysirt.

Eigenschaften. Das Thallium ist ein äusserlich dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht

den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweisse Farbe; an der Luft läuft es an, oxydirt sich an feuchter Luft sehr rasch, und löst sich bei Zutritt von Luft und Wasser in letzterem als Hydroxyd und kohlensaures Salz auf. Man verwahrt es daher am besten in luftfreiem Wasser, welches es bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, oder in Glycerin. Es ist sehr weich, etwa wie Natrium, färbt auf Papier ab, schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rothgluth. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen oxydirt sich ein beträchtlicher Theil desselben.

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Besonders charakteristisch für Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspectrum. Dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von grosser Intensität (Wellenlänge 535, vgl. die Spectraltafel S. 504). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt, auch sein Name rührt von der grünen Linie des Spectrums her (θάλλος, *thallos*, grüner Zweig).

Thallium-oxydul.

Thalliumoxydul, Tl_2O, entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxyduls auf 100° als schwarzes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser zu Hydroxydul auflöst, gegen 300° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Thallium-oxyd

Thalliumsesquioxyd Tl_2O_3 entsteht beim Erhitzen des Thalliums im Sauerstoffgase als schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich geglüht in Thalliumoxydul und Sauerstoff zersetzt und ist eine schwache Base, in Säuren zu den sogenannten Thalliumoxydsalzen löslich.

Thallium-hydroxydul.

Thalliumhydroxydul, $TlOH + H_2O$, bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, wird aber rein erhalten durch Fällung eines Thalliumoxydulsalzes mit Aetzbaryt. Gelbe, rhombische Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; reagirt stark alkalisch und ist eine starke Base. Zerfällt beim Erhitzen in Oxydul und Wasser.

Thalliumhydroxyd, $\overset{III}{Tl}O-OH$, ein braunes Pulver, zerfällt beim Erwärmen in Oxyd und Wasser, bei stärkerem Erhitzen in Oxydul und Sauerstoff.

Thallium-nitrate.

Das Thallonitrat, $TlNO_3$, krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen vom specifischen Gewicht 5.6, die bei etwa 205° ohne Zersetzung schmelzen. Der Thalliumsalpeter löst sich unter Temperaturerniedrigung leicht in Wasser; 100 g bedürfen zur Lösung etwa 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur, 230 g Wasser von 58°, bei 107° aber nur 17 g Wasser. Die Lösung reagirt neutral; in Alkohol ist das Salz unlöslich. Thallinitrat, $Tl(NO_3)_3$, krystallisirt mit 3 bis 4 Molecülen Wasser, ist zerfliesslich und leicht zersetzlich.

Aus alkalischen oder schwach sauren Lösungen des Thalliumhydroxyduls oder der Thallosalze fällt **Thalliumsulfür** (Thallosulfid), Tl_2S, als amorpher oder krystallinischer Niederschlag (mikroskopische Tetraëder) von fast schwarzer (dunkelbrauner) Farbe, leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, schwerer in Salzsäure oder in organischen Säuren. **Thalliumsulfid** oder **Thallisulfid**, Tl_2S_3, ist eine schwarze, weiche Masse; es vereinigt sich mit Alkalisulfiden zu Sulfosalzen. **Thallosulfat**, Tl_2SO_4, krystallisirt in rhombischen Prismen und ist mit Kaliumsulfat isomorph. Es giebt mit letzterem Salze einen **Thalliumalaun**, $\overset{III}{Al}\overset{I}{Tl}(SO_4)_2 + 12H_2O$, der dem Kaliumalaun ganz ähnlich ist. Das wenig beständige **Thallisulfat**, $Tl_2(SO_4)_3 + 7H_2O$, bildet eine andere Reihe von Alaunen, in denen das Aluminium der gewöhnlichen Alaune durch dreiwerthiges Thallium ersetzt ist.

Thallium und Schwefel.

Thalliumchlorür, TlCl, wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als körniger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag gefällt. Schwer löslich in Wasser, ist daher zum Nachweis des Thalliums geeignet, giebt aber mit Platinchlorid ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes Doppelsalz, Tl_2PtCl_6.

Thalliumchlorür.

Das **Thalliumbromür** TlBr und **Thalliumjodür** TlJ gleichen in hohem Grade dem Bromsilber und Jodsilber, nur ist das Thalliumjodür frisch gefällt etwas dunkler gelb als das Jodsilber. Sie sind noch viel schwerer in Wasser löslich als Thalliumchlorür; 1 g Thalliumjodür bedarf zur Lösung etwa 10 Liter kaltes, aber nur 800 ccm siedendes Wasser.

Thalliumfluorür, TlF, ist dagegen ausserordentlich leicht löslich in kaltem Wasser (1 g in 1¼ ccm) und fällt beim Erwärmen der Lösung heraus; es krystallisirt in farblosen Octaëdern.

Thalliumchlorid, $TlCl_3$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorür, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, zersetzt sich aber bei 100° in Chlorür und Chlorgas.

Thalliumchlorid.

Thallocarbonat, Tl_2CO_3, bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, und beim Sättigen des Hydroxyduls mit Kohlensäure, krystallisirt in prismatischen Nadeln und löst sich in 20 Theilen Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit.

Thallium und Kohlenstoff.

Thallosilicat (S. 555) kann die Stelle von Alkalisilicat im Glase vertreten; ein mit Thalliumcarbonat aus Mennige und Quarzsand hergestelltes Flintglas ist leicht schmelzbar, härter, schwerer (specifisches Gewicht 5,6) und von höherem Brechungsindex (bis 1,97) als das gewöhnliche Flintglas: man hat solches **Thalliumglas** zu optischen Zwecken empfohlen (Lamy).

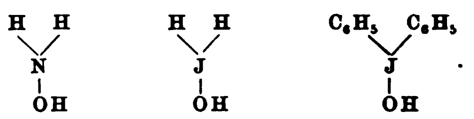
Thalliumglas.

Auch die schwer löslichen Thalliumsalze werden, innerlich gegeben, resorbirt; man hat versucht, Thalliumverbindungen an Stelle des Quecksilbers medicamentös zu verwenden. Sie wirken giftig (Ernährungsstörungen, Speichelfluss, wie bei Quecksilber; Herzaffectionen, wie bei Kalium).

Physiologische Wirkung.

Jodoniumverbindungen.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Jodosoverbindungen (z. B. Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7 . JO$) entstehen Jodhydrate, welche sich von einer dem Typus des Hydroxylamins analogen Jodbase ableiten:



Diese Jodoniumderivate haben grosse Aehnlichkeit mit den Thalliumverbindungen; ihre Salze sind ebenfalls giftig.

Geschichtliches.

Das Thallium wurde 1861 von Crookes mit Hülfe der Spectralanalyse im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt. Seine genauere Untersuchung und die Feststellung der metallischen Natur des Thalliums unternahm Lamy 1862.

Die Entdeckung des merkwürdigen Metalles, welches durchaus nicht in die elektrochemische Spannungsreihe von Berzelius hineinpassen wollte, war von ausserordentlicher theoretischer Bedeutung. In seinem Hydroxydul und Carbonat den Alkalien täuschend ähnlich, in den Halogenverbindungen dem Silber und dem Golde analog, in dem Aussehen des Metalles und des Sulfürs sehr an das Blei erinnernd, bildete das Thallium plötzlich eine Brücke zwischen zwei Gruppen von Metallen, deren Eigenschaften scheinbar in diametralem Gegensatze zu einander standen. So verglich Dumas das zwischen Alkalimetallen und Schwermetallen in der Mitte stehende Thallium mit jenen eierlegenden Säugethieren, welche den Uebergang von den Vögeln zu den Vierfüsslern bilden: er nannte es das „Schnabelthier unter den Elementen", und Jakobsen sang:

Grad aus dem Spectrum kommst du heraus,
Thallium, wie wunderlich siehst du mir aus!
Kaustisch wie'n Alkali und doch dabei
Fällbar durch Sulfammon', grade wie Blei.

Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium.

Atomgewicht Sc = 43,7; Y = 88,28; La = 137,6; Yb = 171,7.

Während die bisher behandelten dreiwerthigen Erdmetalle sich direct an das Aluminium anschliessen und nur das letzte Glied der Reihe, das Thallium, in seinem Verhalten eine gewisse Unsicherheit zeigt, die durch sein ungewöhnlich hohes Atomgewicht bedingt ist, giebt es noch eine Nebenreihe von Erdmetallen, welche ebenfalls dreiwerthig sind, wie das Aluminium, aber in ihrem Verhalten mehr an das Bor (S. 403) erinnern. Das erste Element dieser Reihe ist das Scandium oder Ekabor.

Scandium.

Das Scandium findet sich im Euxenit, Gadolinit, Yttrotitanit und Keilhauit. Es ist in freiem Zustande noch nicht isolirt worden; das Scandiumsesquioxyd, Sc_2O_3, erhält man durch Glühen seines Hydroxyds oder Nitrats als ein weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver vom specifischen Gewicht 3,86, das beim Kochen in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure

löslich ist. Das Hydrat, $Sc(OH)_3$, fällt als gelatinöser Niederschlag aus den Salzlösungen durch Alkalien und ist im Ueberschuss derselben nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen und wird beim Erhitzen leicht zersetzt. Das Sulfat, $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$, bildet mit Kaliumsulfat ein Kaliumscandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$, das sich in warmem Wasser, nicht aber in Kaliumsulfatlösung auflöst. Das Funkenspectrum des Scandiumchlorids zeigt eine grosse Anzahl sehr heller Linien.

Geschichtliches.

Mendelejeff hatte bereits im Jahre 1869 die Existenz einer ganzen Reihe dreiwerthiger Elemente vorausgesagt, welche sich in ihren Eigenschaften an das Bor anschliessen sollten. Das erste dieser Elemente nannte er Ekabor und berechnete, dass es ein Atomgewicht 44 und ein Oxyd vom specifischen Gewicht $3^1/_2$ besitzen müsse. Nilson und Cleve entdeckten 1879 das Ekabor in den genannten scandinavischen Mineralien und gaben ihm daher den Namen Scandium.

Yttrium.

Das Yttrium findet sich im Gadolinit, Yttrialit, Kainosit, Arrhenit, Yttrotitanit (Keilhauit), Fergusonit, Yttrotantalit, Polykras, Euxenit, Xenotim. Es lässt sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats leicht von anderen Erden trennen. Es wurde von Cleve untersucht; das Metall ist ein graues, politurfähiges Pulver, das mit glänzendem Lichte zu gluthbeständigem Y_2O_3 verbrennt; diese Eigenschaft des Yttriums findet Anwendung zur Herstellung von Glühstrümpfen (vgl. S. 603). Die Salze der Yttererde sind gut krystallisirende Verbindungen. Das gallertartige Oxydhydrat absorbirt Kohlensäure. Yttriumcarbid, C_2Y, vom specifischen Gewicht 4,13, entwickelt mit Wasser 72 Procent Acetylen.

Geschichtliches.

Gadolin fand 1794 im Gadolinit von Ytterby eine besondere Erde, welche Eckeberg 1797 als Yttererde bezeichnete. Diese Yttererde war aber noch ein Gemenge von sehr vielen schwer trennbaren Metalloxyden; erst Mosander zeigte 1843 Methoden, aus diesem Gemische eine reine Yttererde mit dem verhältnismässig niedrigen Atomgewicht 88 abzuscheiden.

Lanthan.

Das Lanthan findet sich namentlich im Cerit; die daraus dargestellten Oxyde (Ceriterden) geben eine lanthanreiche Lösung, wenn man sie mit ganz unzureichenden Mengen von verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt. Man verwandelt die Lösung in trockenes Sulfat, löst dieses in Eiswasser und erwärmt auf 25 bis 40°, wobei Lanthansulfat ausfällt, welches durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens rein erhalten wird. Lanthancarbid, LaC_2, bildet hellgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,0 und entwickelt mit Wasser Acetylen. Das Lanthan hat seinen Namen daher erhalten, dass es bei der Untersuchung der Ceriterden zunächst sich der Wahrnehmung entzog (vom griechischen λανθάνειν, *lanthanein*, sich verbergen).

Geschichtliches.

Ytterbium.

Ytterbium trennt man von Scandium, mit dem es gemeinsam im Euxenit vorkommt, durch Erhitzen der gemischten Nitrate, dabei bleibt das Scandiumoxyd als schwer löslich zurück. Die Trennung ist ausserdem möglich durch das unlösliche Kaliumdoppelsalz des Scandiums. Ytterbium wurde von Nilson untersucht. Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3, bildet ein weisses, gluthbeständiges Pulver vom specifischen Gewicht 9,175. Das Oxyd bildet süss schmeckende krystallisirende Salze. Das Oxydhydrat, welches durch Ammoniak gelatinös abgeschieden wird, zieht so wie Yttriumhydroxyd an der Luft Kohlensäure an.

Titan, Zirkon.

Atomgewichte: Ti = 47,79; Zr = 89,9; Ce = 139,1; Th = 230,7.

Eine Reihe vierwerthiger Erdmetalle schliesst sich an Kohlenstoff und Silicium an; sie zeigen unter einander eine sehr grosse Aehnlichkeit im Verhalten.

Titan.

Das Titan ist sehr verbreitet, aber nirgends in reichlicher Menge vorhanden. In dampfförmigem Zustande ist es in der Sonnenatmosphäre enthalten; auch findet man es als Cyanstickstofftitan in Hochöfensublimaten. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind: Anatas, Rutil, Brookit, Titanit (kieselsaures Calcium mit Titansäureanhydrid), Perowskit (titansaures Calcium), Aeschynit (Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend) und endlich Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Durch die Verwitterung der Gesteinsarten, in denen titanhaltige Mineralien vorkommen, gelangt es in den Boden. Das metallische Titan wird durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz als graues, mit grossem Glanze verbrennendes Metallpulver erhalten.

Titandioxyd.

Titandioxyd, TiO_2, kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor.

Als Rutil bildet es denen des Zinnsteins isomorphe, gelblich- oder röthlichbraune, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems. Als Anatas bildet es ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt es im rhombischen Systeme; es ist demnach trimorph.

Künstlich dargestellt ist es entweder ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder es stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man es durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxyduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Im Wasserstoffstrome geglüht, verwandelt sich das Dioxyd in das Sesquioxyd, Ti_2O_3. Die Titansäure (Titansäurehydrat), durch Behandlung des Dioxyds mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalilauge dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ihre Zusammensetzung soll der Formel $Ti(OH)_4$ (analog der Kiesel- und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt sie sich und lässt Metatitansäure, $TiO(OH)_2$, zurück. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaures Calcium und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich. Aehnlich der Kieselsäure bildet auch die Titansäure Polysäuren.

Titansäure.

Ausser dem Dioxyd und Sesquioxyd bildet das Titan noch ein Monoxyd, TiO und ein Trioxyd, TiO_3.

Stickstofftitan.

Das Titan hat eine ausserordentlich grosse Neigung zur Vereinigung mit Stickstoff und bildet damit eine Reihe verschiedener krystallisirter Verbindungen; der beim Erhitzen des Titanmetalles im Stickgase bei 800° entstehende Körper besitzt die einfache Zusammensetzung TiN.

Titanchlorid.

Durch Glühen von Rutilpulver mit Kohle im trockenen Chlorgase er-
ılt man Titantetrachlorid $TiCl_4$ als farblose Flüssigkeit vom speci-
ıchen Gewicht 1,76, welche bei 135° siedet, in ihren Eigenschaften ausser-
dentlich an das Chlorsilicium (S. 492) und an das Germaniumtetrachlorid
. 498) erinnert und mit Wasser sich sofort in Titansäure und Salzsäure
rsetzt. Ausserdem existirt ein Trichlorid $TiCl_3$ und ein Titanchlorür $TiCl_2$.
itanfluorkalium, $K_2TiF_6 + H_2O$, krystallisirt in monoklinen Blättern,
elche bei 0° 177 Theile Wasser zur Lösung erfordern, aber in heissem Wasser
icht löslich sind.

Cyanstickstofftitan.

Ein Titancarbid, TiC, kommt in stahlgrauen kleinen Würfeln im
ıssseisen vor; Cyanstickstofftitan, TiCN, bildet kupferrothe, glänzende
ürfel, die sich in Hochofenschlacken vorfinden.

Geschichtliches.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klap-
ıth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Ver-
ıltnisse näher.

Zirkon.

Zirkonium kommt in einigen seltenen Mineralien, so als Silicat
$rSiO_4$ im Zirkon (Hyacinth) vor; in Nordcarolina ist der Zirkon in
össeren Ablagerungen vorhanden.

Das Metall ist in compactem Zustande nicht bekannt; man erhält
ı als schwarzes Pulver oder als krystallinische, antimonähnliche
ättchen vom specifischen Gewicht 4,15. Das Pulver ist selbst-
ıtzündlich, die Krystalle verbrennen erst im Knallgasgebläse. Von
ın Säuren wirkt nur die Flusssäure leicht auf Zirkonium ein.

Zirkonoxydhydrat $Zr(OH)_4$, ein weisser, voluminöser, in
ıuren löslicher Niederschlag, geht beim Erhitzen unter Erglühen in
ıs sehr harte, unschmelzbare, weisse Zirkoniumdioxyd ZrO_2 über.
ırkondioxyd oder Zirkonerde giebt, im Knallgasgebläse erhitzt, ein
endendweisses Licht (Zirkonlicht, S. 138); Zirkonerde findet daher
ıch hier und da Verwendung für Glühstrümpfe (vgl. unten). Mit
etzkali geschmolzen, geht das Oxydhydrat in zirkonsaures Kalium
ber (ähnlich wie Silicium). Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2, aus
ırkonerde mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhalten, ist eine
hwarze Masse. Zirkonchlorid $ZrCl_4$ und Zirkonfluorid ZrF_4
eichen ganz den analogen Titanverbindungen. Das Carbid des
ırkoniums, ZrC_2, ist bei 100° gegen Wasser noch beständig und
ldet schöne, undurchsichtige, sehr harte, nur im elektrischen Ofen
hmelzbare Krystalle.

Cer (Neodym, Praseodym, Samarium).

Atomgewichte Ce = 139,1; Ne = 139,4; Pr = 142,4; Sa = 148,9.

Das Cer ist ein zwar nicht sehr häufig, aber doch in nicht unbeträcht-
ıhen Mengen vorkommendes Element. Der Cerit enthält etwa 60 Pro-
ınt Cer; ausserdem wurde das Cer noch in zahlreichen schwedischen,
önländischen, finnischen und amerikanischen Mineralien gefunden.

Darstellung.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cers und der es begleitenden
lteneren Ceritmetalle ist ausser dem Cerit neuerdings namentlich der

Monazitsand geworden, von dem in Brasilien und besonders in Nordcarolina grosse Lager aufgefunden worden sind, welche ihres Thorgehaltes wegen ausgebeutet werden. Man schliesst den Sand mit concentrirter Schwefelsäure auf, calcinirt die erhaltenen Sulfate und trägt sie in fein gepulvertem Zustande unter gutem Umrühren in ein Gemisch von Wasser und Eis ein. Aus der Lösung wird das Cer durch Natriumsulfat gefällt.

Das freie Cer wird durch Elektrolyse des Chlorids als ein eisengraues, sehr dehnbares Metall vom specifischen Gewicht 6,73 erhalten. Das Metall verbrennt an der Luft sehr leicht unter heller Lichterscheinung zu Cerdioxyd CeO_2. Der Cerwasserstoff, CeH_2, wird durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf ein Gemenge von Cerdioxyd und Magnesium als braunrothe, mit Flamme brennbare Masse erhalten.

Cerwasserstoff.

Von den Oxyden des Cers, dem Cersesquioxyd Ce_2O_3, dem Cerdioxyd CeO_2 und dem orangebraunen Certrioxyd CeO_3 ist nur das Dioxyd glühbeständig; die Mehrzahl der charakteristischen Salze leitet sich aber von dem dreiwerthigen Cer ab; wichtig für die Abscheidung ist die Eigenschaft des Cerosulfats, $Ce_2(SO_4)_3$, mit Natriumsulfat ein in Wasser schwer lösliches, in concentrirter Glaubersalzlösung fast ganz unlösliches Doppelsalz zu liefern (100 ccm einer solchen Lösung enthalten nur 5 mg Cer). Die Salze des vierwerthigen Cers sind gelb; das Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$, geht leicht in basische Sulfate über.

Cercarbid, C_2Ce, stellt durchsichtige, röthlichgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,23 dar, und entwickelt mit Wasser Acetylen.

Geschichtliches.

Das Cer wurde 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius und Hisinger entdeckt; seinen Namen hat das Metall, wie auch das Mineral Cerit, aus dem es dargestellt wurde, von dem damals entdeckten Planeten Ceres.

Das Cer hat ein nur um 1,5 Einheiten höheres Atomgewicht als das Lanthan, und mit diesem Umstande hängt offenbar die merkwürdige Erscheinung zusammen, dass das Cer, ein im Grunde vierwerthiges Element, in den Salzen mit Vorliebe dreiwerthig auftritt, wie das Lanthan und diesem sich dann ausserordentlich ähnlich verhält. Die Elemente mit nächst höherem Atomgewicht (vgl. S. 65), das Neodym und das Praseodym, sind ebenfalls dem Lanthan und Cer ausserordentlich ähnlich, erinnern aber auch an Wismuth (S. 671).

Neodym, Praseodym.

Nach der Abscheidung des Cers, des Thors und der Hauptmenge des Lanthans (S. 598) stellt man die Nitrate her, welche unter Zusatz von Ammoniumnitrat sehr häufig aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden, bis man Fractionen erhält, die selbst in concentrirter Salpetersäure ziemlich leicht löslich sind und aus dem rothvioletten Neodymammoniumnitrat $Ne(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$ bestehen, während das intensiv lauchgrün gefärbte Praseodymammoniumnitrat $Pr(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$ etwas schwerer löslich ist, wenngleich noch nicht so schwer löslich wie das entsprechende Lanthansalz.

Geschichtliches.

Mosander glaubte 1840 aus dem Cerit das einheitliche Oxyd eines neuen Metalles abgeschieden zu haben, welches er als den Zwillingsbruder

des Lanthans ansah und daher mit dem Namen Didym belegte (vom griechischen δίδυμοι, *didymoi*, die Zwillinge). Später zerlegte Auer von Welsbach durch fractionirte Krystallisation der in ihrer Mischung farblosen Nitrate das Didym wiederum in zwei Elemente, die er Neodym und Praseodym nannte. An die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym schliesst sich noch das Samarium an, ein Element, dessen Stellung im periodischen System (vgl. Schluss) noch ziemlich unsicher ist. Es findet sich im Orthit und Thorit; sein Oxyd, Sa_2O_3, nur mit grosser Mühe aus den Mineralien darstellbar, ist ein weisses Pulver, das sich in Säuren mit gelber Farbe löst; das weisse Hydrat ist dem Aluminiumhydroxyd ähnlich, aber in Alkalien unlöslich; die Salze schmecken süss adstringirend; ein Peroxyd, Sa_4O_9 (?), wird aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhalten als gelatinöser Niederschlag, der leicht Sauerstoff abgiebt.

Didym.

Samarium.

Thor.

Zeichen Th. Atomgewicht 230,87. Specifisches Gewicht 11.

Vorkommen.

Das Thor kommt in sehr vielen Mineralien vor, welche seltene Erden enthalten; am reichsten daran ist der Thorit (rund etwa 50 Procent Thor) und der Orangit. Kleinere und wechselnde Mengen von Thor enthält der Pyrochlor, Gadolinit, Monazit, Aeschynit, Samarskit, Euxenit, Polykras.

Darstellung.

Zur Darstellung von Thorverbindungen im Laboratorium geht man am bequemsten von Glühstrumpfresten aus; in der Technik benutzt man Monazitsande. Die dabei von den Fabrikanten benutzten Methoden werden geheim gehalten; zum Ziel gelangt man auf folgende Weise: Die gesammelten Glühstrumpfreste oder die mit Aetzalkali verschmolzenen, mit Wasser und schwefliger Säure extrahirten Monazitsande werden mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei verrieben, bis zur staubigen Trockne calcinirt und in fein gepulvertem Zustande unter sehr gutem Rühren allmählich in ein Gemisch von Wasser und Eis eingetragen. Aus der Lösung fällt man, nachdem etwa vorhandenes Cer durch Natriumsulfat abgeschieden ist, das Thor durch Natriumnitrit in Form seines Hydroxydes $Th(OH)_4$. Zur weiteren Reinigung kann man dieses Thorhydroxyd in Citronensäure auflösen, mit Ammoniak und Schwefelammonium die Verunreinigungen (Eisen u. a. m.) herausfällen und die Thorerde, die bei Gegenwart der organischen Säure auf kein einziges Fällungsmittel reagirt, durch Eindampfen und Glühen wiedergewinnen.

Das Thormetall krystallisirt regulär in kleinen sechsseitigen Tafeln von grauer Farbe und vom specifischen Gewicht 11,0. Seine specifische Wärme hat den winzigen Betrag von 0,0276; also die Wärmemenge, welche z. B. erforderlich ist, um 1 kg eiskaltes Wasser zum Sieden zu bringen, würde ausreichen, um fast 40 kg Thormetall von 0° auf 100° zu erhitzen. Beim Erhitzen verbrennt das Thor zu Thordioxyd (Thorerde) ThO_2 unter glänzender Feuererscheinung. Das Thordioxyd krystallisirt in regulären Würfeloctaëdern vom specifischen Gewicht 10,2 und unterscheidet sich von den Dioxyden des Siliciums und des Titans ausser durch dieses hohe specifische Gewicht

auch durch das vollkommene Fehlen irgend welcher sauren Eigenschaften. Dagegen ist das Thorhydroxyd $Th(OH)_4$ in Säuren leicht löslich; nur mit sehr schwachen Säuren (z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure, Stickwasserstoffsäure) vermag es keine Salze zu bilden; es gehört zu den ausschliesslich vierwerthig auftretenden Edelerden und wird daher auch nicht, wie das Cerdioxyd, durch wässerige schweflige Säure reducirt. Die Salze des Thors mit Mineralsäuren sind bei 0^0 beständig, aber gegen Erwärmung sind ihre Lösungen ausserordentlich empfindlich; es bilden sich dabei unlösliche Niederschläge, augenscheinlich durch Polymerisation. Der Thorwasserstoff, ThH_2, ist eine grauschwarze Masse, die beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen unter Flammenbildung verbrennt. Das Thornitrat, $Th(NO_3)_4 + 6 H_2O$, krystallisirt in spitzen Doppelpyramiden, die an den Polecken abgestumpft sind; es wird durch Eintragen von reinem Thorhydroxyd in kalte Salpetersäure dargestellt und ist das technisch wichtigste Thorsalz, welches für Beleuchtungszwecke in den Handel kommt. Das Thorsulfat, $Th(SO_4)_2$, löst sich in wasserfreiem Zustande leicht in der fünffachen Menge Eiswasser; beim Erwärmen dieser Lösung scheiden sich wasserarme, unlösliche Salze aus, welche erst durch Calciniren wieder in das in Eiswasser leicht lösliche wasserfreie Sulfat übergehen. Dieses Verhalten erinnert sehr an dasjenige des Cers und vieler anderer Ceriterden; aber charakteristisch für das Thorsulfat ist, dass es mit Natriumsulfat keinen Niederschlag giebt, sondern damit ein lösliches Doppelsalz bildet.

Das Thorcarbid, ThC_2, hat das specifische Gewicht 8,96 bei 18° und entwickelt mit Wasser viel Acetylen neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Gasglühlichtbeleuchtung.

Die elektrische Beleuchtung beruht gegenwärtig, da ein directer praktisch ausführbarer Uebergang der elektrischen Energie in Lichtenergie noch nicht bekannt ist, auf dem verhältnismässig rohen Verfahren, durch den elektrischen Strom hohe Temperaturen zu erzeugen und dadurch feuerfeste Substanzen zum Glühen zu bringen, wodurch die Wärmeenergie nur zum kleinen Theile in Lichtenergie umgesetzt wird. So lange die Elektricität sich darauf beschränkt, hohe Temperaturen zu erzeugen, um glühfeste Substanzen zum Glühen, also zum Lichtausstrahlen zu bringen, so lange muss sie, ökonomisch betrachtet, denjenigen Methoden unterlegen bleiben, die diese hohen Temperaturen durch Gasverbrennung erzeugen. Dies geschieht bereits bei dem Drummond'schen Kalklicht und dem Zirkonlicht (S. 138), aber in viel vollkommenerer Weise durch das Auer'sche Glühlicht. Ein kegelförmiges Aschenskelett aus Cer- und Thoroxyd, erhalten durch Tränken eines Tüllgewebes mit den Lösungen der Nitrate von Cer und Thor und darauf folgendes Glühen, wird durch einen Bunsenbrenner zur Weissgluth erhitzt und dadurch ein höchst intensives Licht erzeugt. Das Thor besitzt nächst dem Uran von allen Elementen die niedrigste specifische Wärme und erscheint schon dadurch hervorragend geeignet, als Träger von Stoffen zu dienen, welche die Umwandlung der in der Bunsenflamme erzeugten chemischen Energie in Lichtenergie bewirken sollen. Dazu kommt die enorme Oberflächenentwickelung,

welche sich durch die äusserst poröse schaumartige Asche der mit Thorsalzen imprägnirten Gewebe erreichen lässt. Das Strahlungsvermögen von reiner Thorerde weicht freilich nicht weit von demjenigen der Zirkonerde, der Magnesia oder anderer unschmelzbarer, zum Glühen erhitzter Substanzen ab, aber sobald man geringe Mengen anderer Elemente, welche eine wechselnde Valenz besitzen und daher in der Bunsenflamme Oxydations- und Reductionsprocessen unterliegen können, der Thorerde beimengt, tritt ein enormer Lichteffect auf. Praktisch hat sich der Zusatz von 1 Procent Cer zu der Thorerde als besonders günstig erwiesen; durch Zusatz anderer Erden lässt sich die Nüance der Flamme etwas modificiren.

Experimente mit Auerlicht.

Sehr interessante Demonstrationsversuche lassen sich mit Gasglühlichtlampen anstellen, indem man drei vollkommen gleiche Bunsenbrenner unter drei Gefässen, die je 1 Liter Wasser enthalten, entzündet, und durch die Erwärmung des Wassers die von den Brennern geleistete Wärmeenergie misst. Nachdem man sich überzeugt hat, dass alle drei Brenner die betreffende Wassermenge in gleicher Zeit zum Sieden bringen, setzt man auf einen der Brenner einen Glühkörper aus reinem Thor, auf den zweiten einen der käuflichen Glühstrümpfe mit 99 Procent Thorerde und 1 Procent Ceroxyd, während der dritte Brenner als Controlbrenner keinen Glühstrumpf erhält. In dem Maasse, als Lichtenergie erzeugt wird, tritt viel weniger Wärmeenergie auf; bei dem Thor-Cerkörper wird mehr als $^1/_4$ der erzeugten Energie als Licht ausgestrahlt und dem entsprechend das Wasser z. B. in derselben Zeit, in der der Controlbrenner es um 22° erwärmt, durch den Auerbrenner nur um etwa 16° erwärmt (Killing).

Geschichtliches.

Der Thorit wurde von Esmark entdeckt und von Berzelius untersucht, der 1828 darin die Thorerde auffand. Er entlehnte diese Namen dem nordischen Sagenkreise, in welchem der altdeutsche Donnergott Thor eine wichtige Rolle spielt.

Vanadin, Niob, Tantal.

Atomgewichte V = 50,99; Nb(Ko) = 93,3; Ta = 181,2.

Wir haben in dem Phosphor, Arsen, Antimon eine Gruppe von Metalloiden kennen gelernt (S. 348 bis 402), welche sich als fünfwerthig und dreiwerthig an den Stickstoff anschliesst. Ausserdem giebt es aber noch eine Nebengruppe fünf- und dreiwerthiger Elemente, welche zu den Erdmetallen gehören, da ihre Sesquioxyde der Thonerde analog mit Schwefelsäure und Alkalisulfaten Alaune liefern.

Vanadin.

Das Vanadin ist ein häufiges, aber überall nur in sehr geringen Mengen vorkommendes Element; es begleitet das Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Uran und Eisen, den Phosphor, ja auch die Alkalien und findet sich daher in vielen Producten der chemischen Grossindustrie häufig spurenweise vor (in Soda, Aetznatron, Potasche, Natriumphosphat). Manche Pflanzen, z. B. die Rübe, nehmen das Vanadin mit Vorliebe aus dem Boden oder aus den dem Boden zugeführten Nährsalzen auf und daher reichert es sich in der Rübenmelasse an. Das Vanadinmetall ist durch Reduction von Vanadinsäure mit Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre im elektrischen Ofen in silberglänzenden Krystallen vom specifischen Gewicht 5,8 erhalten worden, enthielt aber

noch 4,4 Procent Kohlenstoff; durch Glühen des **Chlorürs** VCl_2 im Wasserstoffstrome soll es rein erhalten werden. Im **Sauerstoffgase** verbrennt es zu Vanadinpentoxyd V_2O_5, **intermediäre Oxyde** sind V_2O, VO, V_2O_3 und VO_2, vollkommen den Oxyden des Stickstoffs entsprechend; nur sind die Eigenschaften des schwarzen Sesquioxyds vom specifischen Gewicht 4,7 sehr weit entfernt von denjenigen des Salpetrigsäureanhydrids (S. 190). Mit Stickstoff verbindet sich das Vanadin beim Erhitzen sehr leicht zu Vanadinnitrid VN, auf Umwegen ist auch ein Vanadindinitrid VN_2 erhalten worden; diese Nitride sind dunkel gefärbte Körper, welche mit Wasser und mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Das Ammoniumvanadat NH_4VO_3 leitet sich von der der Metaphosphorsäure HPO_3 entsprechenden **Metavanadinsäure** HVO_3 ab; es bildet farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakverlust erst gelb, dann rostbraun färben. Es löst sich erst in der hundertfachen Menge kalten Wassers und ist in gesättigter Salmiaklösung ganz unlöslich. Von den Chloriden des Vanadins ist das apfelgrüne Dichlorid VCl_2 fest und glühbeständig, das pfirsichrothe Trichlorid VCl_3 zerfliesslich, das braunrothe Tetrachlorid VCl_4 flüssig (Siedepunkt 134°, specifisches Gewicht 1,86); seine Dampfdichte entspricht der Formel VCl_4 (gefunden 6,78, berechnet 6,68); ausserdem existiren zahlreiche Oxychloride, von denen wir die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Verbindung $VOCl_3$ (Siedepunkt 127°, specifisches Gewicht 1,8, Dampfdichte 6,4) hervorheben. Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Vanadin ein sehr hartes, krystallinisches Carbid VC von metallischem Aussehen und dem specifischen Gewicht 3,4.

[Margin: Vanadinsaures Ammonium.]

[Margin: Geschichtliches. Verwendung.]

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine Verbindungen wurden 1867 von Roscoe genauer studirt. Man verwendet es in Form des Ammoniumvanadats, NH_4VO_3, als Sauerstoffüberträger im Anilinschwarzdruck und zur Darstellung von Merktinte; zu diesen Zwecken wird das vanadinsaure Ammonium aus Eisenschlacken oder aus Bohnerz, auch aus Uranpecherz technisch dargestellt.

[Margin: Niob.]

Das Niob (Kolumbium), $Nb = 93,3$, kommt in einigen unter dem Namen Kolumbite und Tantalite zusammengefassten Mineralien in Bayern, Schweden und Nordamerika vor. Von seinem Vorkommen in den Kolumbiten hat man das Niob auch Kolumbium genannt.

Niob ist ein glänzend stahlgraues Metall vom specifischen Gewicht 7,06, welches, an der Luft erhitzt, zu Niobpentoxyd verbrennt. Man kennt drei den Vanadinoxyden entsprechende Oxyde des Niobs, das Nioboxyd NbO, Niobdioxyd NbO_2 und Niobpentoxyd Nb_2O_5; ferner sind folgende Chlorverbindungen bekannt: das Niobtrichlorid $NbCl_3$, das Niobpentachlorid $NbCl_5$ und das Nioboxychlorid $NbOCl_3$. Entsprechende Verbindungen liefern Brom und Fluor. Aus dem Oxychlorid und dem Pentachlorid entsteht mit Wasser die Niobsäure; von ihr und von den Polyniobsäuren leiten sich Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat $Nb_6O_{19}K_8 + 16H_2O$. Das Niob wurde von Rose 1844 entdeckt.

[Margin: Tantal.]

An das Niob schliesst sich nach Vorkommen und Eigenschaften eng das Tantal an mit dem **Atomgewicht** $Ta = 181,2$. **Tantal ist von Ber-**

zelius als glänzend schwarzes Pulver vom specifischen Gewicht 10,08 beschrieben worden, das, wie Niob, an der Luft zu Tantalpentoxyd, Ta_2O_5, verbrennt. Die Tantalsäure, $HTaO_3$, bildet in Wasser unlösliche Tantalate. Ausser dem Tantalpentachlorid, $TaCl_5$, ist noch eine Stickstoffverbindung, das Tantalnitrid, TaN, bekannt; diese Verbindung beweist die Aehnlichkeit des Tantals mit Vanadin. Das Tantal wurde von Hatachet entdeckt.

Ebenfalls zu den Erden gehörig müssen wir noch vier Elemente ansehen, welche theils noch nicht rein dargestellt, theils wegen ihres seltenen Vorkommens noch nicht genügend untersucht sind, um jedem einen sicheren Platz im periodischen Systeme einräumen zu können. Diese vier Elemente sind[1]): das Gadolinium (Atomgewicht Gd = 154,9), das Terbium (Atomgewicht Tb = 158,8), das Erbium (Atomgewicht Er = 165,0) und das Thulium (Atomgewicht Tu = 169,4). Sie finden sich in einigen seltenen norwegischen Mineralien, so in dem bereits erwähnten Gadolinit und im Samarskit von Nordcarolina. Von der chemischen Eigenart dieser Elemente weiss man noch recht wenig.

Allgemeines über Scheidung und Bestimmung der Erden.

Wenn wir von den ganz seltenen, keine industrielle Verwendung findenden Erdmetallen absehen, so kommen in analytischer Hinsicht von den im letzten Abschnitte abgehandelten Metallen nur das Aluminium, Thallium, Cer, Thor und Vanadin in Betracht. Die Thonerde wird an ihrer Löslichkeit in Alkalilauge erkannt und aus dieser Lösung durch Chlorammonium wieder abgeschieden; mit etwas Kobaltnitrat vor dem Löthrohre erhitzt, giebt sie eine blaue ungeschmolzene Masse (Unterschied von Zinkoxyd, welches mit Kobalt eine grüne Masse bildet). Zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure versetzt man die Lösung des Phosphats in Natronlauge mit Barytwasser, wobei Baryumphosphat niederfällt, Thonerde in Lösung bleibt. Bei quantitativen Bestimmungen der Thonerde fällt man sie mit Ammoniak nur in ganz geringem Ueberschuss oder verdunstet die Hauptmenge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks wieder, da Thonerdehydrat in starkem Ammoniak spurenweise löslich ist.

Das Thallium ist dadurch sehr scharf charakterisirt, dass es wie ein Edelmetall durch Zink aus seinen Salzen in freier Form gefällt werden kann und ein unlösliches Jodür und Sulfür bildet; man wägt es in Form des Jodürs.

Cer und Thor hat man erst in den letzten Jahren mit Genauigkeit scheiden und bestimmen gelernt, seitdem diese Metalle technische Wichtigkeit für die Beleuchtungsindustrie erlangt haben. Sie sind gemeinsam charakterisirt durch das höchst merkwürdige Verhalten ihrer Sulfate, welche im trockenen Zustande hohe Temperaturen vertragen, ohne Schwefelsäure zu verlieren, sich bei 0°, wenn man eine spontane Erwärmung durch sehr sorgfältiges Rühren vermeidet, in Eiswasser leicht auflösen, aber dabei Lösungen bilden, welche gegen Erwärmung ganz ausserordentlich empfindlich sind. In diesen Lösungen ist das Cer durch Natriumsulfat, das Thor durch Natrium-

[1]) An Stelle des Terbiums setzt Hofmann (Zeitschr. anorgan. Chem. 1893, 4, 27) das Holmium mit dem Atomgewicht 160.

nitrit oder Stickstoffkalium (S. 509) fällbar. Zur quantitativen Bestimmung des Cers neben Thor schlägt man nach Knorre bequemer einen maassanalytischen Weg ein: man versetzt die gelb bis orange gefärbte Cerisalzlösung, welche man beim Kochen von mit Schwefelsäure im nicht zu grossen Ueberschusse angesäuerter Cerosalzlösung mit Ammoniumpersulfat erhält, mit Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung und titrirt den geringen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd sofort mit Permanganat zurück.

Für die Scheidung des Vanadins ist die Flüchtigkeit seines beim Glühen mit Kohle im Chlorstrome leicht entstehenden Oxychlorids, sowie die Unlöslichkeit des Ammoniumvanadats in Salmiaklösung von Wichtigkeit. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduction mit blauer Farbe, in Kaliumoxalatlösung mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als graugrünes Oxyd. Zur Wägung bringt man das Vanadin in Form von Ammoniumvanadat.

Eisengruppe.

Eisen,	Mangan,	Wolfram,
Nickel,	Chrom,	Uran.
Kobalt,	Molybdän,	

Eisen.

Zeichen Fe. Atomgewicht 55,60. Specifisches Gewicht 7,88. Schmelzpunkt gegen 1600°.

Vorkommen des Eisens.

Vorkommen des Eisens. Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen (Figur 257) in den Meteorsteinen oder Aërolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im Reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeleisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt, Wasserstoff und Spuren von Stickstoff, die andere, seltenere Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silicaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder von sehr zurücktretendem Eisengehalte. Geringe Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind ferner im Glimmerschiefer und Cerit gefunden. Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur ausserordentlich verbreitet und bildet, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grosse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung Eisenerze

Fig. 257.



Aetzfiguren auf geschliffenem Meteoreisen.

zusammenzufassen pflegt. Gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letzteren bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führten. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigenthümliche rothe Farbstoff: das Hämoglobin, Eisen als wesentlichen Bestandtheil, ebenso der grüne Farbstoff der Pflanzen: das Chlorophyll.

Darstellung.

Eisen bildet sich durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle, lässt sich aber auf diese Weise nicht in reinem Zustande erhalten. Chemisch reines Eisen gewinnt man durch Reduction von Eisenoxyd oder Eisenchlorür im Wasserstoffstrome und Zusammenschmelzen des an der Luft leicht entzündlichen (pyrophorischen) Metallpulvers mit dem Knallgasgebläse.

Eigenschaften des chemisch reinen Eisens.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen schuppig-muscheligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweissen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den streng flüssigsten, d. h. schwerst schmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur und liefert beim Anätzen mit verdünnten Säuren Aetzfiguren (vgl. Figur 257). Reines Eisen ist fähig, Gase bei Dunkelrothgluth zu absorbiren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Eine weitere Eigenthümlichkeit des Eisens ist, dass es vom Magnete angezogen wird, d. h. magnetisch ist; es leitet Wärme und Elektricität, aber bedeutend schlechter als Kupfer und Silber. Im Vacuum lässt sich das Eisen mit Hülfe des elektrischen Stromes verdampfen; im elektrischen Lichtbogen giebt es ein ausserordentlich linienreiches Spectrum, durch dessen Studium leicht die Anwesenheit des Eisens auf dem glühenden Sonnenball festgestellt werden konnte.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet; auch in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Diese Oxydation des Eisens wird in der Technik durch einen Ueberzug von Zinn (Weissblech), von Zink (galvanisirtes Eisen) oder durch Anstriche verhindert. Eisen zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser direct nicht; wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in concentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch

Glühen oder durch Anätzen mit concentrirter Salpetersäure von ganz bestimmter Concentration und darauf folgendes Abwaschen mit Wasser erhält das Eisen ein sehr feines, aber festes und zähes Oxydhäutchen, welches es sehr widerstandsfähig macht; man nennt diesen Zustand Passivität (vgl. die ähnliche Erscheinung bei Aluminium).

Technisches Eisen.

Das hüttenmännisch gewonnene Eisen ist keineswegs chemisch reines Eisen; es enthält eine ganze Reihe fremder Stoffe, die mit dem Eisen theils chemisch verbunden, theils damit legirt oder darin aufgelöst, theils rein mechanisch beigemengt sind. Man theilt die technischen Eisensorten in folgender Weise ein:

I. Roheisen mit über 2,3 Procent Gehalt an fremden Stoffen, gewöhnlich 9 bis 10 Procent Kohlenstoff, 2 bis 5 Procent Silicium und Phosphor. Es schmilzt ohne vorhergehende Erweichung, ist daher nicht schmiedbar; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde.
   a) Graues Roheisen; es enthält die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Graphit und hat eine graue Bruchfläche; es wird zu Gusswaaren verarbeitet und heisst daher Gusseisen.
   b) Weisses Roheisen zeigt keine deutlich wahrnehmbare Graphitausscheidung, ist härter und spröder als graues Roheisen und dient fast nur zur Darstellung von schmiedbarem Eisen; mit 5 bis 20 Procent Mangan und grobblätterig krystallinischem Bruche heisst es Spiegeleisen.
   c) Eisenmangane, Eisenlegirungen mit mehr als 30 Procent Mangan und 5 bis 7,5 Procent Kohle, werden als Zusatz für schmiedbares Eisen benutzt.

II. Schmiedbares Eisen mit einem Gehalt an Kohle und sonstigen Beimengungen von weniger als 2,3 Procent, meist von weniger als 1 Procent, schmilzt höher als Roheisen, erweicht beim Erhitzen allmählich und ist daher schmiedbar; auch bei gewöhnlicher Temperatur ist es dehnbar, um so mehr, je reiner es ist.
   a) Schweisseisen bildet sich in stark erweichtem Zustande und besteht aus einzelnen Eisenkörnern, die zusammenschweissbar sind, ist daher nicht von constanter Zusammensetzung und enthält Schlacken. Die kohlenstoffreicheren Sorten, härter und deutlich härtbar, heissen Schweissstahl.
   b) Flusseisen entsteht im flüssigen Zustande, ist daher einheitlich in seiner Zusammensetzung und schlackenfrei; die kohlenstoffreicheren, härteren und deutlich härtbaren Sorten heissen Flussstahl.
   c) Nebenarten sind der Cementstahl und schmiedbarer Guss.

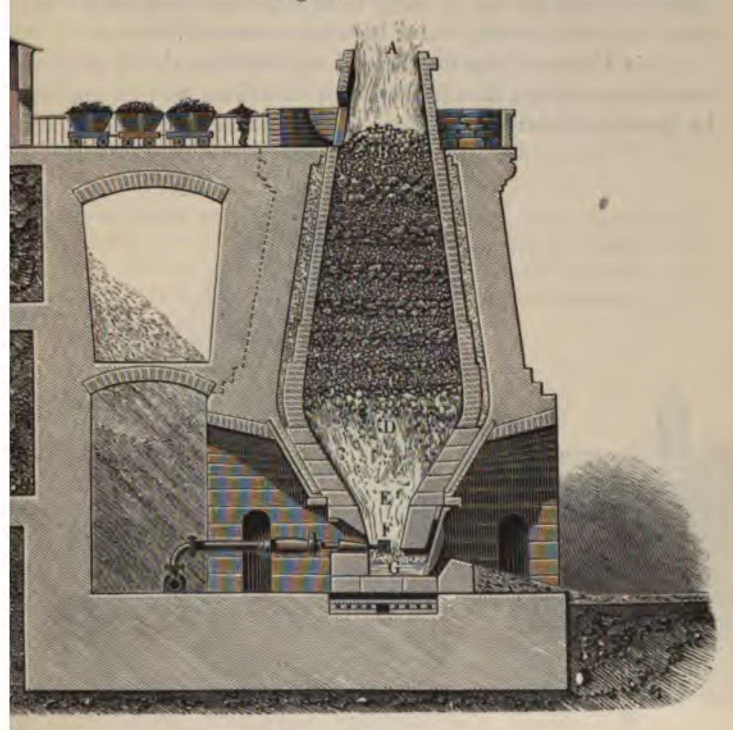
Darstellung des Roheisens.

Die Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flussmitteln, wie Kalkstein, Quarz und dergleichen) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hohöfen, in stärkster Weissglühhitze reducirt. Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen ist das Roh- oder Gusseisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten

ke. Das sich im untersten Theile des Hohofens ansammelnde
lzene Eisen wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

n Hohofen in seiner älteren, einfachsten Form zeigt Figur 258.
em unteren Ende münden die Düsen *F* der Gebläse, durch welche
Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft eingetrieben wird.
hickung, abwechselnd Schichten von Erz und Zuschlag und Brenn-
(Kohle oder Koks), wird durch die obere Oeffnung *B* (Gicht) ein-
und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung
t. Das reducirte und geschmolzene Eisen und die gebildete Schlacke

Fig. 258.



Hohofen.

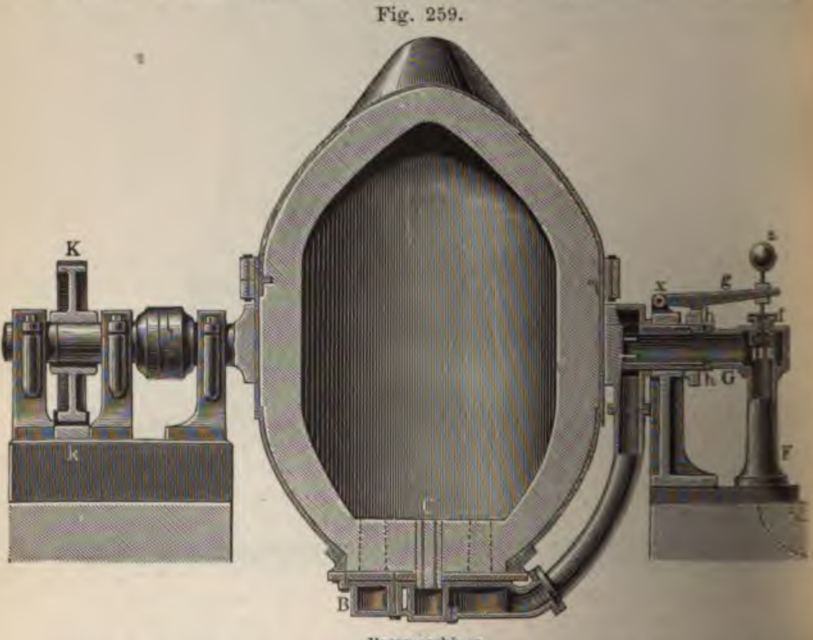
sich am untersten Theile des Ofens (Herd) an, zwei Schichten bildend,
en die obere leichtere Schicht, die geschmolzene Schlacke, auf einer
n Ebene aus einer oberen Oeffnung des Herdes nach aussen abfliesst,
die untere Schicht: das geschmolzene Gusseisen, von Zeit zu Zeit
r besonderen Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen wird.
tigsten chemischen Phasen des Hohofenbetriebes sind nachstehende:
en unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur am höchsten, durch
rennung der Kohle gebildete Kohlensäure wird, durch die glühenden
hichten des mittleren Theiles des Ofens (Schacht) *C* streichend, zu
xyd reducirt; weiter oben, wo sich der Ofen wieder verengt und die
tur jene der dunklen Rothgluth ist, wird das Eisenoxyd durch das

Kohlenoxyd zu schwammigem, metallischem Eisen reducirt. Da aber die Temperatur hier nicht hoch genug ist, um das reducirte Eisen zu schmelzen, so sinkt es mit dem Zuschlage in die heisseren Theile des Ofens (*D*) herab, nimmt hier Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Gusseisen, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig entsteht aber aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke (Aluminium- und Calciumsilicate), welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. In dem heissesten Theile des Ofens, in *E*, reducirt das geschmolzene Metall etwas Silicium aus der Schlacke und verbindet sich damit. Die durch die Gicht entweichenden Verbrennungsgase liess man früher oben herausbrennen, gegenwärtig aber leitet man sie in ein Röhrensystem ab und benutzt sie zum Vorwärmen der Gebläseluft. Ein Hohofen ist in der Regel mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe.

Darstellung des Stabeisens.

Die Umwandlung des Gusseisens in Stabeisen geschieht durch das Bessemern (Windfrischen): Einleiten von comprimirter Luft in geschmolzenes Gusseisen; Gussstahl wird auch durch das

Fig. 259.



Bessemerbirne.

Bessemer'sche Verfahren in grossen Quantitäten fabricirt. Durch geschmolzenes Gusseisen, welches sich in einem grossen birnförmigen, aus Thon und Schmiedeeisen verfertigten Gefässe befindet (Figur 259), wird comprimirte Luft eingeblasen, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxydirt werden und sich Stabeisen bildet, und sodann so viel weisses Roheisen (Spiegeleisen) hinzugefügt, als nöthig ist, um den Kohlenstoffgehalt auf jenen des Stahls zu bringen. Der geschmolzene Stahl wird dann sofort in Formen gegossen. Auf diese Weise lassen

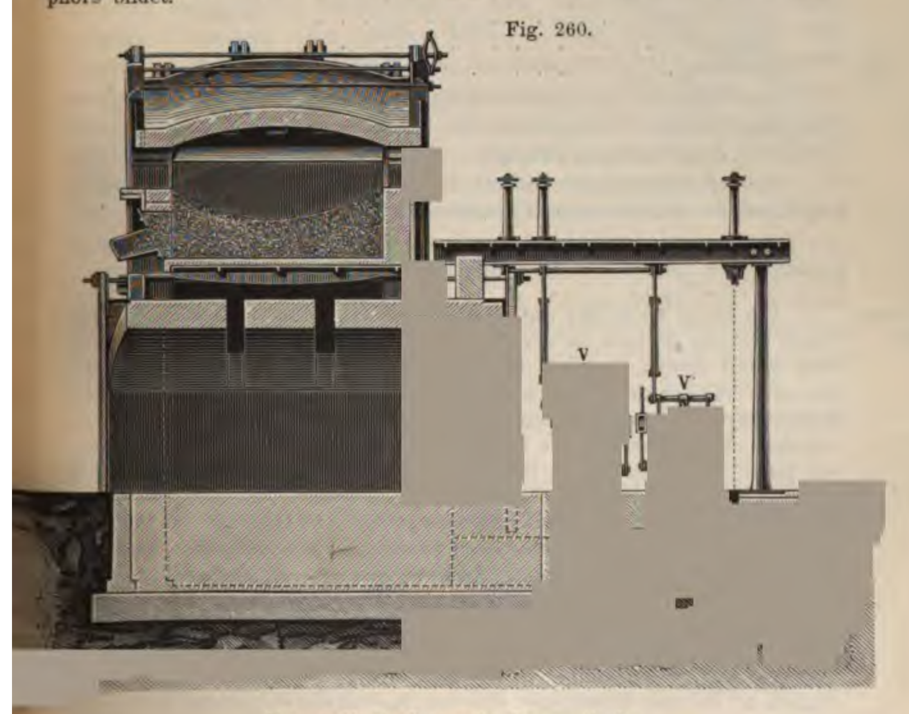
sich 6000 kg Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln. Der Bessemerstahl wird zu Geschützrohren, Locomotivaxen, Eisenbahnschienen, Dampfkesseln und zu vielen anderen Zwecken verwendet.

Thomasconverter.

Während beim Bessemerprocess die Entfernung des Kohlenstoffs und des Siliciums aus dem Roheisen ohne Aufwand von Brennmaterial erreicht wird, hat der Thomasprocess die Scheidung des Eisens vom Phosphor zum Zweck. Der Phosphor ertheilt nämlich dem Eisen so üble Eigenschaften, dass früher stark phosphorhaltige Eisenerze entweder gar nicht oder doch nur in Mischung mit anderen, reinen Eisenerzen verhüttet werden konnten. Durch den Thomasprocess hat sich dieses Verhältnis vollkommen umgedreht; ein phosphorreiches Roheisen wird heute geradezu nach dem Phosphorgehalt bezahlt, denn der Phosphor dient bei der Luftzufuhr im Thomasconverter als nothwendiges Heizmaterial und verlässt den Betrieb in Gestalt eines sehr gut verwerthbaren Nebenproductes, der Thomasschlacke (S. 357 und 552).

Der Thomasconverter hat eine ähnliche Einrichtung, aber andere Form als die Bessemerbirne und ist mit einem Futter von todtgebranntem Kalk (S. 590) versehen, welcher die Phosphorsäure verschlackt, die sich beim Einpressen der Luft durch Verbrennen des im Roheisen vorhandenen Phosphors bildet.

Fig. 260.



Siemens-Martin-Process im Regenerativofen.

Siemens-Martin-Process.

Der Siemens-Martin-Process bezweckt die Herstellung von Stahl (schmiedbares Eisen mit viel gebundenem Kohlenstoff, frei von Graphit oder sonstigem mechanisch beigemengtem Kohlenstoff) durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisenabfällen im Regenerativofen (Figur 260, a. v. S.). Man benutzt dazu ein reines Roheisen; ein solches kann nur gewonnen werden, wenn nicht nur das verwendete Eisenerz, sondern auch die verwendete Kohle nicht zu Verunreinigungen des Rohproductes Veranlassung giebt, wie dies bei Verwendung von Koks stets der Fall ist. Das beste Roheisen ist daher das Holzkohlenroheisen, welches heute nur noch in sehr waldreichen Gegenden dargestellt werden kann, wo für das Holz eine anderweitige Verwerthung nicht möglich ist. Ein vorzügliches Holzkohlenroheisen wird im Ural in Betrieben dargestellt, welche bereits eine ziemliche Ausdehnung erlangt haben und noch weiterer Entwickelung fähig sind.

Holzkohlenroheisen.

Statistik.

Die Weltproduction an Roheisen betrug im Jahre 1890 27 152 000 Tonnen. Davon entfallen auf:

Nordamerika (Vereinigte Staaten)	9 348 000	Tonnen
Grossbritannien	8 030 000	"
Deutschland (incl. Luxemburg)	4 658 000	"
Frankreich	1 970 000	"
Oesterreich-Ungarn	946 000	"
Belgien (1889)	832 000	"
Russland	746 000	"
Schweden	421 000	"

Der Werth des im Jahre 1889 in Deutschland (incl. Luxemburg) dargestellten Roheisens betrug 217 370 533 Mark.

Grossbritannien erzeugte

vor der Einführung der Eisenbahnen	1806	243 851	Tonnen
nach der Einführung der Eisenbahnen	1840	1 396 400	"
" " " " "	1863	4 510 000	"
" " " " "	1872	6 741 000	"
" " " " "	1890	8 030 000	"

Geschichtliches.

Das Eisen ist bereits seit dem grauen Alterthum bekannt; im Pentateuch und bei Homer ist schon von eisernen Waffen die Rede, wenngleich dies Metall damals noch als äusserst kostbar galt. Anscheinend hat man zunächst nur das Meteoreisen aufgelesen, welches aber von den an die leicht schmelzbare Bronze gewöhnten Schmieden nur wenige zu bearbeiten verstanden. Eine eiserne Waffe vererbt sich von Geschlecht zu Geschlecht als ein Schatz; der geschickteste Schmied der deutschen Heldensage, Mime, kann nur weiches Eisen, aber kein gutes Stahlschwert (das Siegfriedschwert) schweissen oder gar den Stahl schmelzen. Der Hüttenprocess für die Eisenreduction tritt uns zuerst in Aegypten (memphitischer Stahl) bereits in hoher Vollendung entgegen; seine Entdeckung bedeutet gegenüber der älteren Bronzeindustrie einen ganz ausserordentlichen Fortschritt, indem er die Bereitung eines hochfeuerfesten Ofenmaterials (Chamotte) und vorzügliche Ofenconstructionen mit Gebläsewind voraussetzt. Diese pyrochemische Entdeckung hatte einen eminenten Culturfortschritt zur Folge, welcher culturhistorisch als der Uebergang von der Bronzezeit in die Eisenzeit bezeichnet wird.

Der **Stahl**, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen jenem des Stab- und
iem des Gusseisens mitten inne liegt, wurde früher nach verschiedenen
ethoden dargestellt, die aber alle auf zwei Grundprincipien zurückführen,
dem man entweder dem Gusseisen durch Glühen mit Luft einen Theil
ines Kohlenstoffs entzieht (**Rohstahl**), oder aber indem man dem Stab-
ien durch viele Tage währendes Glühen desselben mit Holzkohlenpulver in
rschlossenen thönernen Kästen Kohlenstoff zuführt (**Cementstahl**, **Brenn-
ahl**). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Stahl wird, um
n gleichförmiger zu machen, **raffinirt**, d. h. er wird in viele dünne
äbe ausgereckt und es werden diese, zu Bündeln vereinigt, wieder zu einem
ücke zusammengeschweisst, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von
as umgeschmolzen (**Gussstahl**).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Eisenoxy-duloxyd.

Das Eisen bildet mit Sauerstoff verschiedene Oxyde, von denen
er nur das **Eisenoxyduloxyd**, Fe_3O_4, und das **Eisenoxyd**, Fe_2O_3,
ständig sind.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, kommt in der Natur als **Magnet-
senstein** vor, welcher namentlich in Skandinavien und im Ural
ichtige Lager bildet. **Magneteisenstein** bildet entweder voll-
mmen ausgebildete blauschwarze, oder rein eisenschwarze regel-
ässige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl
ystallinisch-blätterige Massen von muscheligem Bruche. Der Magnet-
ienstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist un-
rchsichtig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat
s specifische Gewicht 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen.
inen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. In
ilorwasserstoffsäure ist das Eisenoxyduloxyd löslich. Die Lösung
rhält sich wie ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz.

Magnet-eisen.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoff-
se bildet, ist ebenfalls Eisenoxyduloxyd, ebenso erhält man es, wenn
in Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In den Krystallformen
s natürlichen Magneteisensteins erhält man es durch Einwirkung
n Borsäuredampf auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur, und
enn man bei Rothgluth einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff-
s über Eisenoxydul leitet.

Eisenoxyd.

Das **Eisenoxyd**, $Fe_2O_3 = 158,8$, kommt im Mineralreiche sehr
in vor, und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz
ne eigenthümliche Gebirgsart Brasiliens: den **Itabirit**, und findet
ch auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde, in mehr oder
inder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch
r Eisenglimmer bildet eine eigenthümliche Felsart Brasiliens: den
isenglimmerschiefer, und ist überhaupt sehr verbreitet. Das-
lbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen in älteren Gebirgen
rkommt.

Künstlich wird Eisenoxyd erhalten durch Abrösten der Eisenkiese oder der Schwefelkiese (Pyrite), es ist also ein Nebenproduct der Schwefelsäurefabrikation (S. 264). Auch bei der früher üblichen technischen Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls (S. 271) wurde, wie überhaupt beim Glühen der meisten Ferrisalze, Eisenoxyd als Rückstand erhalten, und zwar als amorphes, farbkräftiges, braunrothes Pulver (*Caput mortuum*).

Caput mortuum.

Eisenglanz.

Eisenglanz kommt häufig in wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vom specifischen Gewicht 4,8 bis 5,3 vor, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichrother Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschrothen bis röthlichbraunen Strich, und lässt sich ziemlich leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Eine dünne Blättchen oder derbe, feinblätterige Massen bildende Varietät heisst **Eisenglimmer**. Künstlich erhält man den **Eisenglanz** durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten Natriumsulfats, sowie wenn man bei heller Rothgluth über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedrigerer Temperatur wird dabei blätteriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Rotheisenstein.

Rotheisenstein bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge, vom specifischen Gewicht 3,7 und dunkelrother, auch wohl stahlgrauer Farbe, ist minder hart als der Eisenglanz, giebt rothen Strich, und lässt sich ebenfalls zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Varietäten davon sind der **Rotheisenrahm** und der **Rotheisenzucker**.

Das Eisenoxyd verändert sich beim Glühen nicht, ist unlöslich in Wasser und nur schwierig löslich in Säuren; in der Hitze wirkt es als Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger, verwandelt z. B. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefeltrioxyd. Als Contactsubstanz und Ersatz für Platinschwamm haben wir das Eisenoxyd bereits auf Seite 218 kennen gelernt. Eisenoxyd dient als Polirpulver, als Farbe (Englischroth), zur Darstellung von Ferrisulfat und namentlich zur hüttentechnischen Fabrikation des Eisens.

Eisenwasserstoff.

Die Existenz eines gasförmigen Eisenwasserstoffs ist widerlegt, diejenige eines festen Eisenwasserstoffs (aus Eisenjodür mit Zinkäthyl) noch zweifelhaft.

Ferrohydroxyd.

Ferrohydroxyd (**Eisenoxydulhydrat**), $Fe(OH)_2$, erhält man beim Vermischen eines Ferrosalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weisser Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Ferrihydroxyd verwandeln, braunroth werden. Durch Hypochlorite (unterchlorigsaure Alkalien) wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd.

Ferro-Ferrihydroxyd.

Aus einem Gemische von Ferrosalz und Ferrisalz zu gleichen Molecülen fällt, wenn man die Lösung mit Alkali versetzt, schwarzes

Ferro-Ferrihydroxyd nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, zurücklässt.

Das Ferro-Ferrihydroxyd unterscheidet sich, ausser durch seine dunkle Farbe, sowohl von dem Ferrohydroxyd als auch von dem Ferrihydroxyd, welche beide sehr voluminös und schleimig ausfallen, dadurch, dass es beim Kochen mit der Mutterlauge rasch dicht und körnig wird und sich daher gut filtriren und auswaschen lässt.

Eisenoxydhydrat.

Ferrihydroxyd (Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat), $Fe(OH)_3$. Versetzt man die Auflösung eines Ferrisalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Ferrihydroxyd ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem, muscheligem Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Ferrihydroxyd von übrigens anomaler Zusammensetzung findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend, und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenocker, sowie das Nadeleisenerz (Goethit) und der Gelbeisenstein gehören hierher. Ferrihydroxyd ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Ferrihydroxyd, etwas ammoniakhaltig ist.

Brauneisenstein.

Der Rost ist Eisenhydroxyd.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von Ferriacetat in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vergl. S. 488), so diffundiren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Figur 230) bleibt in Wasser lösliches Ferrihydroxyd als eine blutrothe klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen, und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertiges Ferrihydroxyd ausscheidet.

Lösliches Eisenhydroxyd.

Das durch Fällung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder mit Magnesia frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenhydroxyd dient als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, da es sich mit Arsen leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch das Arsen unschädlich gemacht wird, insoweit es nicht bereits resorbirt ist. Eisenhydroxyd wird technisch zur Leuchtgasreinigung benutzt; es absorbirt Schwefelwasserstoff und Cyan (vergl. unten).

Eisensäure.

Während das zweiwerthige Eisen mit dem Magnesium Aehnlichkeit besitzt, das dreiwerthige mit dem Aluminium in Parallele gestellt werden kann, zeigt das Eisen sofort ganz andere Eigenschaften, wenn es sechswerthig auftritt; es schliesst sich dann im Verhalten dem Schwefel an und bildet eine freilich sehr unbeständige Eisensäure, H_2FeO_4, deren dunkelrothe Salze in ihrer Krystallform den entsprechenden Salzen der Schwefelsäure H_2SO_4 gleichen.

Eisensaures Kalium.

Eisensaures Kalium, K_2FeO_4, bildet sich beim Glühen von Eisen mit Kaliumnitrat oder Kaliumsuperoxyd; bei der Einwirkung von Chlor auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd; endlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelst Gusseisen als Anode den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet.

Darstellung von eisensaurem Kalium.

Ein inniges Gemenge von 10 g *ferrum limatum* und 20 g Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittelst einer kräftigen Gaslampe stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse vor sich. Man lässt die geschmolzene Masse erkalten und übergiesst sie dann mit Wasser, wobei eine tief rothviolette, fast undurchsichtige Masse von eisensaurem Kalium erhalten wird. Eisensaures Kalium bildet dunkelrothe, kleine, prismatische Krystalle, isomorph mit jenen des Kaliumsulfats, in Wasser mit intensiv kirschrother Farbe löslich, in dieser Lösung sich aber sehr bald unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoff zersetzend. Das **Natriumsalz** verhält sich ebenso.

Eisensaures Baryum.

Eisensaures Baryum, $BaFeO_4$, wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Kaliumsalzes, in Gestalt eines rothen Niederschlages erhalten. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich und ziemlich beständig.

Verbindungen des Eisens mit anderen Metalloiden.

Stickstoffeisen.

Stickstoffeisen, Fe_2N (?), erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rothgluth, als eine metallische weisse bis graue Masse, welche ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht, in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob reines Eisen imstande ist, bei Glühhitze Stickgas unter Bildung von Stickstoffeisen zu absorbiren, ist noch fraglich. Stahl enthält Stickstoff in gebundenem Zustande; man erhält aus verschiedenen Stahlsorten 0,01 bis 0,04 Procent Ammoniakstickstoff. In Form welcher Verbindung dieser Stickstoff (der nach Harbord und Twynam die Brauchbarkeit des Stahles wesentlich beeinträchtigt) in dem Stahl vorhanden ist, ist ebenso wenig bekannt, wie die Bindungsform des Stickstoffs in Eruptivgesteinen, welche ungefähr in denselben Mengen sich bewegt wie der Stickstoffgehalt eines normalen Stahles. Frischer Porphyr enthält z. B. im Mittel 0,014 Procent Ammoniakstickstoff, also in der Tonne 140 g Stickstoff, entsprechend 170 g oder 224 Liter Ammoniakgas; berücksichtigt man das hohe specifische Gewicht des Gesteins, so ergiebt sich, dass jeder Cubikmeter bei der Verwitterung mehr als 500 Liter Ammoniakgas entwickelt, so dass also der Porphyr mehr als sein halbes Volumen Ammoniak liefern kann.

Ferronitrat.

Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$, wird durch doppelte Umsetzung aus Ferrosulfat mit Baryumnitrat erhalten und löst sich bei 0° bereits in seinem halben Gewicht Wasser.

Ferrinitrat.

Ferrinitrat (salpetersaures Eisenoxyd), $Fe(NO_3)_3$, wird durch Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen; es bildet eine rothbraune, nicht krystallisirbare Masse; in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, verliert es beim Erhitzen die Säure, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Eisensulfür.

Ferrosulfid (Einfach-Schwefeleisen), FeS, ist eine graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft zu löslichem Ferrosulfat oxydirend; es entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des

Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt; an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefeldioxyd und es bleibt Eisenoxyd zurück.

In feinvertheiltem feuchtem Zustande, z. B. in Mischung mit Sägespänen locker aufgeschichtet, verwandelt sich das Schwefeleisen an der Luft in ein Gemenge von Eisenhydroxyd und Schwefel. Daraus zieht man bei der Leuchtgasreinigung Nutzen (vgl. S. 624).

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen (Troilit). Man erhält es künstlich: durch directe Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur; durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel; durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel; auf nassem Wege durch Fällung der Lösung eines Ferrosalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Eisensesquisulfid.

Eisensesquisulfid (Anderthalb-Schwefeleisen), Fe_2S_3, erhält man durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisen leitet. Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Das Anderthalb-Schwefeleisen kann man als das Anhydrid eines Hydrosulfides der Formel S=Fe—SH betrachten, an und für sich zwar nicht dargestellt, aber in gewissen Derivaten anzunehmen, welche als die Metallverbindungen dieses Hydrosulfides erscheinen. Solche Verbindungen sind: FeS—SK Kaliumeisensulfid, FeS—SNa Natriumeisensulfid, FeS—SAg Silbereisensulfid u. a. m.

Eisendisulfid, Schwefelkies.

Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 (Schwefelkies oder Pyrit) gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Der Pyrit krystallisirt in messinggelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass er am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein specifisches Gewicht von 5,0. Er wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert er einen Theil seines Schwefels (S. 253) und verwandelt sich in eine Verbindung Fe_3S_4.

Strahlkies.

Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Es ist sonach dimorph. Der Strahlkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sich sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwickelung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° reichenden Temperatur einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt.

Magnetkies. Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der **Magnetkies** oder **Leberkies**. Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch; er enthält weniger Schwefel als der Pyrit.

Ferrosulfat. **Ferrosulfat** (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol), $FeSO_4 + 7 H_2O$, findet sich als secundäres Erzeugnis, durch Oxydation von Eisenkiesen entstanden, auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers.

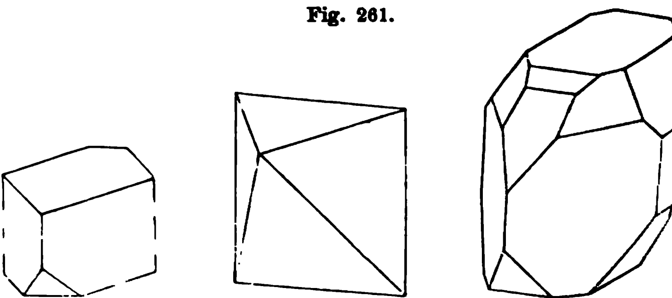
Er wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 ,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S .$$

Wegen seiner Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, als Desinfectionsmittel, in der Pharmacie wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material dazu sind Schwefelkiese. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. beim blossen Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft (durch Rösten) schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Behandlung mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Eisenvitriol bildet blassblaugrüne, klare Krystalle, die meist monoklin sind (Figur 261); indessen kann der Eisenvitriol auch mit Bitter-

Fig. 261.



Eisenvitriol.

salz und Zinkvitriol isomorph im rhombischen System krystallisiren. Er verliert beim Erhitzen leicht 6 Molecüle Krystallwasser, das siebente Molecül aber erst bei 300°. Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salze. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter theilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser Schwefelsäure (vergl. S. 271) beruht. In Wasser ist er mit blassgrünlicher Farbe leicht löslich: 100 g Wasser lösen in der Kälte 60 g, bei 100° über 330 g Eisenvitriol.

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von + 80° aus seinen Auflösungen krystallisiren lässt, so enthalten die sich ausscheidenden Krystalle nur 4 Mol. Krystallwasser. Lässt man die Auflösung an der Luft stehen, so findet eine theilweise höhere Oxydation zu Ferrisulfat statt, welches zum Theil, die Lösung gelb färbend, gelöst bleibt, zum Theil aber, als basisches Salz, sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist der Eisenvitriol ein kräftiges, nicht selten in Anwendung gezogenes Reductionsmittel; er fällt das Gold aus seinen Lösungen und geht bei Gegenwart von Kalk oder anderen basischen Mitteln in Eisenhydroxydul über, welches noch viel energischere Reductionswirkungen ausübt (Reduction von Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen, von Indigblau zu Indigweiss). Die wässerige Lösung des Eisenvitriols absorbirt Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung (S. 193).

Doppelsalze des Ferrosulfats.

Das Ferrosulfat neigt sehr zur Bildung von **Doppelsalzen**, welche meist denen des Magnesiumsulfats isomorph sind. Zu merken ist das **Ammoniumferrisulfat**, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 6H_2O$, welches luftbeständiger ist als der Eisenvitriol und daher in der Maassanalyse (Oxydimetrie) mit Vorliebe verwendet wird. 100 g Wasser lösen bei 0° 12 g, bei 75° 57 g wasserfreies Ammoniumferrosulfat.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd), $Fe_2(SO_4)_3$, bildet ein gelblichweisses, amorphes Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande. Es findet sich im Mineralreiche als **Coquimbit**, ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes, oder auch wohl derbes Mineral von violettweisser Farbe. Man erhält es durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von Ferrosulfat mittelst Salpetersäure.

Coquimbit.

Basischschwefelsaures Eisenoxyd.

Basische Ferrisulfate kommen als **Vitriolocker**, auch als Fibroferrit vor, und setzen sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab.

Eisenalaune.

Das Ferrisulfat bildet analog dem Aluminiumsulfat **Alaune**, unter denen sich der in grossen, schwach amethystfarbigen Octaëdern krystallisirende **Rubidiumeisenalaun**, $RbFe(SO_4)_2 + 12H_2O$, durch seine Beständigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Dieses Salz ist von Wichtigkeit für die Reindarstellung der Rubididiumverbindungen; da der Kaliumeisenalaun nur bei einer Temperatur von + 2 bis + 3° krystallisirt und bereits bei 33° unter Zersetzung schmilzt, so bietet die Darstellung des Rubidiumeisenalauns, der sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, das beste und bequemste Mittel dar, um Rubidiumsalze von den sie stets begleitenden Kalisalzen zu befreien. Das Ammonium ist auch in dieser Beziehung dem Kalium unähnlich und schliesst sich ganz eng

an das Rubidium an (vergl. S. 215 und 520). Der käufliche Eisenalaun ist der Ammoniumeisenalaun, $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12H_2O$.

Eisenchlorür.

Wasserfreies Eisenchlorür $FeCl_2$ erhält man durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium; es bildet weisse, talkartige Schuppen, in der Rothglühhitze schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig und in glänzenden Blättchen sublimirend. Man stellt es am besten durch Reduction von wasserfreiem Eisenchlorid in trockenem Wasserstoffstrome dar. 100 g Wasser lösen schon in der Kälte 130 g Eisenchlorür; die Lösung setzt, concentrirt, in der Kälte blassgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür $FeCl_2 + 4H_2O$ ab, die sich nicht ohne Zersetzung wieder entwässern lassen.

Eisenchlorid.

Beim Eisenchlorid $FeCl_3$ ist der Unterschied zwischen der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung ein noch viel grösserer als beim Eisenchlorür. Das wasserfreie Eisenchlorid erhält man in metallglänzenden, irisirenden, dunklen Tafeln oder grün schimmernden Krystallblättern als Sublimat beim Ueberleiten von Chlorgas über blanken Eisendraht, welcher auf einem Gasofen in einer tubulirten Retorte kräftig erhitzt wird. Es beginnt schon bei 100° zu sublimiren und siedet bei etwa 280°. Das wasserfreie Eisenchlorid zerfliesst sehr leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (Oleum Martis) und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, ist auch in Alkohol und in Aether sowie in anderen organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Xylol) leicht löslich; in wasserfreien Lösungen wirkt das Eisenchlorid als kräftiger Chlorüberträger (vergl. S. 370). Die wässerige Lösung setzt in der Kälte wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel $FeCl_3 + 6H_2O$ ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Sehr verdünnte wässerige Eisenchloridlösungen, erwärmt, zeigen die Erscheinungen der *Dissociation*; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysirt Salzsäure und colloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Eisenbromür.

Wasserfreies Eisenbromür $FeBr_2$ bildet sich sehr leicht durch einfache Addition von Eisen und Brom bei höherer Temperatur, da das Eisenbromid nur bei niederer Temperatur beständig ist.

100 g blankes Eisen wird in Drahtform in einem Rundkolben auf dem Gasofen kräftig erhitzt und 100 ccm Brom aus einem Wasserbade langsam in den Rundkolben hineindestillirt. Die den Bromdampf zuführende Glasröhre muss bis dicht an den Boden des Kolbens heruntergehen, aber das heisse Glas muss vor dem Zerspringen in Folge des Herabfallens von Tropfen flüssigen Broms entweder durch aufliegendes Eisenmetall oder durch etwas Asbest geschützt sein. Wenn die Reaction begonnen hat, kann man die Temperatur etwas mässigen. Zum Schluss wird getrocknete Luft oder Kohlensäure durch den Apparat geschickt und das Präparat nach dem Zerschlagen des Kolbens in bereit gehaltene tarirte, mit passenden Stopfen versehene Reagirröhren noch warm eingefüllt. Die Reagirröhren werden sofort

r dem Gebläse zugeschmolzen, wobei man Sorge tragen muss, dass die asserhaltigen Verbrennungsgase nicht in das Röhrchen hineinschlagen. 'asserfreies Eisenbromür ist sehr hygroskopisch; es dient als Bromüberäger und zur Darstellung von Bromwasserstoff (S. 324). Zur Darstellung n Eisenbromid, $FeBr_3$, mischt man 25 g wasserfreies Eisenbromür mit cm Brom in der Kälte. Das käufliche Bromeisen, welches zur Darellung von Bromkalium und Bromnatrium dient (S. 319, 322 u. 513), ist ein asserhaltiges, dunkelbraunes, an der Luft zerfliessliches Product, welches omür und Bromid in solchem Verhältnis gemischt enthält, dass beim illen mit Alkalicarbonat weder schleimiges Eisenhydroxydul, noch das enso voluminöse Eisenhydroxyd niederfällt, sondern schwarzes, körniges, ıt filtrirbares Ferro-Ferrihydroxyd (S. 615).

Eisenbromid. Technisches Bromeisen.

Eisenjodür FeJ_2 ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, i noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässerigen ösung in blassgrünen Krystallen mit Krystallwasser, $FeJ_2 + 4H_2O$, anhiesst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von uerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in Lösung hr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man senfeile und Jod mit Wasser übergiesst. Die erhaltene Lösung, mit Milchcker eingedampft, liefert ein pharmaceutisches Präparat (*Ferrum jodatum ccharatum*).

Eisenjodür.

Eisenjodid FeJ_3 ist nur in Lösung bekannt; wird durch Behandng des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Die braunrothe, nach Jod riechende üssigkeit ist der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmakopöen.

Eisenjodid.

Ein Phosphoreisen Fe_4P_3 wird durch Einwirkung von rothühendem Eisen auf die Halogenverbindungen des Phosphors erhalten. uch andere Verbindungen von Eisen mit Phosphor sind beschrieben; osphoreisen ist häufig im Roheisen enthalten und machen dieses altbrüchig.

Eisen und Phosphor.

Ferrophosphat (phosphorsaures Eisenoxydul), $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, erhält man durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes it gewöhnlichem phosphorsauren Natrium als weissen Niederschlag, r getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird, indem er ch in Oxyduloxydsalz verwandelt. Phosphorsaures Eisenoxydul ist ıch das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral; es ist in 'asser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Ferrophosphat.

Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd), $FePO_4 + 4H_2O$, wird aus Lösungen von Ferrisalzen oder von Eisenchlorid ırch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als gelblichweisser, flockig latinöser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag gefällt.

Ferriphosphat.

Basisch phosphorsaure Ferrisalze von anomaler Zusammensetzung nd in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Rasensenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und ı Karphosiderit.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem atrium erhält man das Salz $Fe_4(P_2O_7)_3 + 9H_2O$. Dasselbe stellt

ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Säuren, in Ammoniak und in Phosphaten. Seine Auflösung in einer wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium wird als Arzneimittel angewendet.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Arsenigsaures Eisenoxyd (Ferriarsenit) entsteht beim Schütteln von Ferrihydroxyd (frisch gefällt) mit wässeriger, arseniger Säure. Dem Ferrihydroxyd im Aeusseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Ferrihydroxydes als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Arsensaures Eisenoxydul. Arsensaures Eisenoxyd.

Arsensaures Eisenoxydul (Ferroarseniat) kommt im Mineralreiche als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen, tesseralen Krystallen vor, die als eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd betrachtet werden können. Reines Arsensaures Eisenoxyd (Ferriarseniat) kommt im Mineralreiche als Skorodit, $(AsO_4)_2 \overset{III}{Fe_2} + 4 H_2O$, vor.

Kohlenstoffeisen.

Das Eisen löst bei hoher Temperatur Kohle, Graphit und Diamant und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu verschiedenen Eisencarbiden, von denen die Verbindungen FeC_4, FeC_3 und Fe_3C_2 aus dem Spiegeleisen und dem grauen Roheisen isolirt worden sind. Die Eigenschaften des technischen Eisens, welches 0,6 bis 5,0 Procent Kohlenstoff enthält, sind wesentlich von seinem Gehalte an Eisencarbid abhängig.

Kohlenoxydeisen.

Fein vertheiltes Eisen, aus Eisenoxalat bei niederer Temperatur (400°) im Wasserstoffstrome gewonnen, verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu einer flüchtigen Verbindung, welche die Zusammensetzung FeC_4O_4 zu besitzen scheint, während bei gewöhnlicher Temperatur das fein vertheilte Eisen mit Kohlenoxydgas Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ liefert, eine bernsteingelbe Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,47, dem Siedepunkte 103°, der Dampfdichte 6,5 und dem Erstarrungspunkte — 21°. Durch Einwirkung des Lichtes setzt das Eisenpentacarbonyl goldfarbige, unlösliche Krystalle von Eisenheptacarbonyl $Fe_2(CO)_7$ ab, welche beim Erhitzen in Eisenmetall, Kohlenoxydgas und Eisenpentacarbonyl zerfallen.

Diese Verbindungen sind erst neuerdings durch Mond, Langer und Quincke entdeckt worden und haben die Erklärung für die schon lange bekannte Thatsache gegeben, dass erhitzte Eisenplatten eine starke Absorptionsfähigkeit und grosse Durchlässigkeit für das giftige Kohlenoxydgas besitzen, ein Umstand, der sich bei der Benutzung eiserner Oefen zum Heizen bewohnter Räume oft sehr unangenehm geltend macht. Offenbar bildet sich intermediär eine Kohlenoxydverbindung des Eisens, welche dann wieder zerfällt und das Kohlenoxydgas an der anderen Seite der Eisenplatte austr[illegible] lässt (vergl. die ähnlichen bezüglich des Verhaltens von Gasen gegen K[illegible]schukmembranen und gegen glühende Metallröhren beobachteten Ers[illegible]nungen, S. 102 und 125).

Ferrocarbonat. Spatheisenstein.

Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul) $FeCO_3$ findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spatheisenstein bekannte Mineral. Dieser krystallisirt in Rhomboëdern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige, traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spatheisensteinen ist das Eisen zuweilen theilweise durch Mangan, Calcium oder Magnesium ersetzt. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Sphärosiderit.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Ferrosalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium erhalten, stellt das Ferrocarbonat einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenhydroxyd verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrothe übergeht.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. Diese Verbindung ist ein Bestandtheil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben zählen. In Folge der Zersetzung, welche es bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisenhydroxyd.

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Ferrocyanwasserstoffsäure.

Ein Eisencyanür $Fe(CN)_2$ ist nicht erhältlich, weil es sich sofort mit überschüssiger Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$, vereinigt; diese Säure fällt als weisses Krystallpulver aus concentrirter Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit viel concentrirter Salzsäure aus; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus alkoholischer Lösung durch Aether wieder ausgeschieden. Sie bildet eine Reihe sehr charakteristischer Salze, von denen diejenigen mit Kalium und mit dreiwerthigem Eisen die wichtigsten sind.

Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisenoxydulsalze:

$$6KCN + FeSO_4 = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 .$$

[illegible] stellte man es früher dar durch Eintragen einer Mischung von [illegible]ckenen, stickstoffhaltigen, thierischen Abfällen mit Eisenfeilspänen [illegible]ende, hellrothglühende Pottasche; es bilden sich Cyankalium CNK [illegible]feleisenschwefelkalium $K_2Fe_2S_4$, welche sich mit Wasser zu Ferro[illegible] umsetzen. Jetzt ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung [illegible]yankaliums die Gasreinigungsmasse, d. h. jener Rückstand, [illegible]i der Reinigung des Leuchtgases mittelst Eisenhydroxyd nach Er[illegible]dieses Absorptionsmittels hinterbleibt. Die erschöpfte Gasreinigungs[illegible]che grosse Mengen von freiem Schwefel enthält, wirkt nicht mehr, [illegible]isenhydroxyd durch die im Leuchtgase vorhandenen Cyanverbin[illegible] Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt ist. Sie wird [illegible]lk in Ferrocyancalcium umgewandelt; aus der Lösung fällt Chlor[illegible] in heissem Wasser schwer lösliches Kaliumcalciumdoppelsalz der

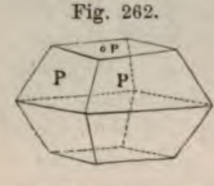
Gasreinigungsmasse.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $K_2 Ca Fe(CN)_6$, welches endlich mit Pottasche aufgeschlossen wird.

Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium ist ein citronengelbes Salz, welches in grossen, monoklinen, quadratischen Krystallen in den Handel kommt (Figur 262). 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 25 g, bei 100° etwa 50 g des Salzes. Sein Krystallwasser geht schon unter 100° fort, bis zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es unter Bildung von Cyankalium, welches auf diese Weise dargestellt wird; verdünnte Schwefelsäure entwickelt Blausäure, concentrirte Kohlenoxyd. Gelbes Blutlaugensalz dient ausser zur Darstellung von Cyankalium, Blausäure, Berlinerblau als Reagens auf Eisen, mit dessen Oxydsalzen es das charakteristische Ferriferrocyanid $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (Berlinerblau) bildet, und auf Kupfer, dessen Salze braunes Ferrocyankupfer fällen.

Fig. 262.



Gelbes Blutlaugensalz.

Berliner Blau.

Mit Eisenoxydulsalzen bildet das Ferrocyankalium weisses amorphes Ferroferrocyanid, $Fe_2(CN)_6$, das an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau wird.

Fig. 263.



Rothes Blutlaugensalz.

Ferricyanwasserstoffsäure. Rothes Blutlaugensalz.

Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz), $K_3 Fe(CN)_6$, erhält man durch Einleiten von Chlorgas in die Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bis zum Aufhören der Berlinerblaureaction:

$$2 K_4 Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2 K_3 Fe(CN)_6 + 2 KCl.$$

Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt wasserfrei in dunkelrothen rhombischen Prismen (Figur 263); 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 33 g, bei 100° 77 g des Salzes. Durch concentrirte Salzsäure erhält man die freie Ferricyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6 H_3$, in Form von zersetzlichen, wasser- und alkohollöslichen Krystallen.

Durch Zusatz von Eisenoxydulsalzen zu Ferricyankalium erhält man einen dem Berlinerblau ähnlichen Farbstoff, das sogenannte Turnbulls Blau.

Nitroprussidnatrium.

Kocht man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure, $H_2 Fe(CN)_5 NO$, deren rothes Natriumsalz, $Na_2 Fe(CN)_5 NO + 2 H_2O$, aus der nach dem Krystallisiren des Salpeters hinterbleibenden Lauge durch Neutralisiren mit Soda erhalten wird. Es dient in alkalischer Lösung als Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Eisen und Silicium.

Das technische Eisen ist immer mehr oder weniger siliciumhaltig. Gusseisen kann davon bis zu 5 Procent enthalten. Künstlich sind die Verbindungen $Fe_2 Si$, $Fe Si$ und $Fe Si_2$ durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Silicium oder mit Natriumfluorsilicium, $Na_2 Si F_6$ und Natrium bei Gegenwart von Flussmitteln (Chlornatrium, Fluorcalcium) erhalten worden.

Frischschlacke.

Ferrosilicat (kieselsaures Eisenoxydul), $Fe_2 Si O_4$, ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayaliths; es macht ferner den Hauptbestandtheil der Frischschlacke aus. Es ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte. Ferrisilicate kommen im Eisensinter, Gelb-

eisenstein, Hisingerit, Anthosiderit, Chamoisit, Bohnerz, Stilpnomelan und anderen Mineralien vor.

Nickel.

Zeichen Ni. Atomgewicht Ni = 58,41. Specifisches Gewicht 8,9. Schmelzpunkt 1500°.

Vorkommen.

Gediegen findet sich das Nickel als constanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Das gewöhnlichste Nickelerz ist Arsennickel; ausserdem begleitet das Nickel nicht nur das Kobalt, sondern auch Eisen und Kupfer sehr häufig in ihren Erzen. Auch in der Sonnenatmosphäre scheint es reichlich vorzukommen.

Darstellung.

Im Kleinen erhält man Nickel durch Reduction seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver; durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickel, oder durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle in Weissglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmässige Gewinnung im Grossen ist ein sehr verwickelter Process, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Eigenschaften.

Das Nickel ist ein Metall von grauweisser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanze, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und ductil; es lässt sich nämlich zu Platten auswalzen, hämmern und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen, und gehört daher zu den schwer schmelzbaren und strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert, und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwickelung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt.

Physiologische Wirkung der Nickelverbindungen.

Die Nickelverbindungen sind starke Gifte, von denen Dosen von $^1/_2$ g Kaninchen unter Krämpfen tödten, während bei Hunden dazu reichlich 1 g nothwendig ist. Bereits sehr kleine Dosen verursachen Erbrechen und Durchfall.

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Nickels ist noch nicht mit der wünschenswerthen Genauigkeit bekannt; sicher scheint nur, dass es grösser als dasjenige des Eisens und kleiner als das des Kobalts ist. Während die Bestimmungen von Clemens Winkler zu dem oben mitgetheilten Durchschnittswerthe Ni = 58,41 führen, fanden Richards und Cushman ganz neuerdings Ni = 58,25.

Nickellegirungen.

Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch angewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Argentan und Alfenide. Packfong und Neusilber sind Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandtheilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Chinasilber oder Christoflemetall ist ver-

Nickel sollte nicht zu Kochgeschirren verwandt werden.

silbertes Argentan. Es ist nicht rathsam, Nickel und seine Legirungen, wie es vielfach geschieht, zu Kochgeschirren, Löffeln und anderen Essgeräthen zu verarbeiten, da aus solchen Geschirren beim längeren Kochen gesalzener und essigsaurer Speisen Nickel grammweise in Lösung geht und die Nickelsalze recht unangenehme Giftwirkungen verursachen (siehe oben). Dagegen ist das Nickel zu Münzmetall vorzüglich geeignet, da derartige Münzen auf kleineren Maschinen nur sehr schwer nachgemacht werden können. Unsere deutschen grauen Nickelmünzen enthalten nur 25 Procent Nickel neben 75 Procent Kupfer, woraus bereits deutlich die ausserordentliche Färbekraft erhellt, die dem Nickel in seinen Legirungen zukommt.

Geschichtliches und Statistisches.

Geschichtliches. Das Nickel wurde 1731 von Cronstedt und Bergmann als eigenthümliches Metall erkannt; seine hüttenmässige Gewinnung wurde aber erst im Jahre 1824 versucht. In China wird freilich das Nickel schon seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legirungen (Packfong) benutzt. Im Abendlande ist die Nickelindustrie erst durch die Verwendung des Nickels als Münzmetall in den letzten 25 Jahren in Blüthe gekommen; seitdem ist besonders durch die galvanische Vernickelung das Nickel als Ueberzugsmetall mit seinen vorzüglichen Gebrauchseigenschaften (sauber und dauerhaft) bekannt geworden.

Das meiste Nickel wird in Canada und Neucaledonien producirt. Preussen brachte im Jahre 1890 484 Tonnen auf den Markt. Der Preis des Nickels betrug 1874 3,40 Mk. für das Kilogramm und stieg nach Einführung der Nickelmünzen auf 24 Mk., jetzt hat 1 kg Nickel etwa den Werth von 6 Mk.

Nickeloxydul.

Nickeloxydul $NiO = 74,29$ wird durch Glühen des Nickelhydroxydes oder des kohlensauren Nickels bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Kalium. Es besitzt das specifische Gewicht 6,4 und bildet ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, nicht magnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Es oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reducirt.

Nickelsesquioxyd.

Ein höheres Oxyd des Nickels, das Nickelsesquioxyd Ni_2O_3, erhält man durch gelindes Erhitzen von Nickelnitrat, -chlorat, -carbonat an der Luft oder im Sauerstoffstrome als schwarzes unlösliches Pulver, welches beim Glühen in das Oxydul übergeht und sich in Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas löst. Es entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Nickelchlorür $NiCl_2$ entsteht. In wässerigem Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickeloxyd wie ein Superoxyd und bildet keine Salze, wie es seine mit dem Eisenoxyde übereinstimmende Zusammensetzung doch erwarten liesse.

Nickelhydroxyde.

Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$, durch Fällung eines aufgelösten Nickelsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blass apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt. Das Trihydroxyd $Ni(OH)_3$

erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickelhydroxydul, oder durch Behandlung von Nickelhydroxydul mit unterbromigsaurem Natrium (Natronlauge und Bromwasser).

Schwefelnickel. Haarkies.

Einfach-Schwefelnickel NiS findet sich natürlich als Haarkies, ein grau- bis weissgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt. Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickelsalzes mittelst Schwefelammonium.

Nickelglanz.

Zweifach-Schwefelnickel NiS_2 ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer molecularen Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, und des Nickelantimonglanzes.

Schwefelsaures Nickel.

Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$, wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickel in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässerigen Lösungen anschiesst, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend; durch Erhitzen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Chlornickel.

Das Chlornickel $NiCl_2$ bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen; durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Es sublimirt ohne zu schmelzen und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich beim Concentriren in prismatischen, schön grünen Krystallen $NiCl_2 + 9H_2O$ ab.

Nickel mit Phosphor, Arsen, Antimon.

Bei Rothgluth reagirt das Nickel auf die Halogenverbindungen des Phosphors unter Bildung von Phosphornickel Ni_2P. Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin $NiAs$, Rotharsennickel und Weissarsennickel $NiAs_4$. Das Kupfernickel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls $NiAs$. Auch das arsensaure Nickel, $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, kommt in der Natur im sogenannten Nickelocker vor. Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, letzterer eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel, $NiS + NiSb_4$.

Nickelborid.

Wird Nickel mit amorphem Bor im elektrischen Ofen erhitzt, so bleiben beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure prismatische Krystalle von der Zusammensetzung NiB zurück, welche magnetische Eigenschaften besitzen und den Quarz an Härte übertreffen.

Gegen Kohlenstoff verhält sich das Nickel ähnlich wie das Eisen; jedes durch Kohle reducirte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Nickel ist daher kohlenstoffhaltig. Eine sehr merkwürdige Verbindung liefert das Nickel mit dem Kohlenoxyd (vgl. S. 433): das **Kohlenoxydnickel** oder **Nickeltetracarbonyl** NiC_4O_4 ist eine farblose, bereits bei 43° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,38, welche bei — 25° in Nadeln krystallisirt und explosive Eigenschaften besitzt. Ihr Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Nickel oder Nickeloxyd.

Kohlenoxydnickel.

Das normale **Nickelcarbonat**, durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit Alkalidicarbonaten darstellbar, ist sehr zersetzlich; die hellgrünen Niederschläge, welche normale Alkalicarbonate in Nickelsalzlösungen erzeugen, sind basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung.

Nickelcarbonat.

Das **Nickelsilicid** $SiNi_2$, analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt ein specifisches Gewicht von 7,2.

Nickelsilicium.

Kobalt.

Zeichen Co. Atomgewicht Co = 59,07. Specifisches Gewicht = 8,5. Vorwiegend **zweiwerthig**, aber auch **dreiwerthig**.

Vorkommen. Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der **Speiskobalt**, **Kobaltkies** und **Kobaltglanz**.

Darstellung. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome bei hoher Temperatur erhält man Kobaltmetall als schwarzgraues, pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle bei Weissglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobalt dagegen im compacten Zustande.

Eigenschaften. Das Kobalt ist stahlgrau, von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen und ist ebenso stark magnetisch wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser; beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst.

Geschichte. Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Das Kobaltmetall wurde 1735 von **Brandt**, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich

ch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angeben. Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich m Färben des Porcellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr her Hitze nicht zerstört.

Verwendung.

Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul, $CoO = 74,95$, bildet sich beim Glühen des etalles im Wasserdampfstrome, beim Glühen des Carbonats oder ydroxyds unter Luftabschluss, sowie durch heftiges Glühen des Oxydulyds Co_3O_4 im Kohlendioxydstrome. Es bildet ein hellgraugrünes, cht magnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, krystallisirt unter nständen auch in quadratischen Tafeln. An der Luft unveränderh, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reducirbar. Das aus n Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen affer; es ist arsen- und nickelhaltig.

Kobaltoxyduloxyd.

Beim Glühen unter Luftzutritt gehen alle Oxyde oder Hydroxyde s Kobalts in das schwarze Kobaltoxyduloxyd, $Co_3O_4 = 240,73$, er, welches am bequemsten durch kräftiges Glühen von Kobaltnitrat rgestellt wird; es bildet ein schwarzes Pulver, oder grauschwarze, etallglänzende, mikroskopische Octaëder. Das Kobaltoxyduloxyd ist llöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, ch unlöslich in Königswasser, hart, spröde und nicht magnetisch. eim sehr gelinden Calciniren von entwässertem und zerriebenem baltnitrat erhält man dagegen Kobaltsesquioxyd (Kobaltoxyd, baltioxyd), $Co_2O_3 = 165,78$, als braunschwarzes Pulver, welches i höherem Erhitzen Sauerstoff verliert. Eine noch höhere Oxydationsife, das Kobaltdioxyd CoO_2, ist in reinem Zustande bisher nicht halten worden.

Kobaltsesquioxyd.

Kobaltdioxyd.

Hydroxyde.

Durch Fällen eines Kobaltsalzes mit Alkalilauge erhält man einen llertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltsalz, das im Kochen leicht in rosenrothes Hydroxydul übergeht, welches gecknet ein dunkelrosenrothes Pulver, das Kobalthydroxydul $(OH)_2$ bildet. Das Hydroxydul ist in allen Säuren sehr leicht lösh und wird durch Oxydationsmittel (Brom und Natronlauge) in balthydroxyd (Kobaltihydroxyd) $Co(OH)_3$ übergeführt, welches nen braunschwarzen, nach dem Kochen leicht auszuwaschenden ederschlag bildet, der sich in Schwefelsäure in der Wärme unter uerstoffentwickelung, in Salzsäure unter Chlorentwickelung auflöst. n dem Kobaltdioxyd entsprechendes Hydroxyd ist die kobaltige ure H_2CoO_3, deren Magnesiumsalz $MgCoO_3$ beim Zusammenhmelzen von Kobaltoxyd mit Magnesia im elektrischen Ofen in Form anatrother, metallglänzender, harter, in starken Säuren und in Ammoak löslicher Krystalle vom specifischen Gewicht 5,06 entsteht.

Magnesiumkobaltit.

Kobalt und Stickstoff.

Zur Vereinigung mit freiem Stickstoff hat das Kobalt keine besondere eigung; sehr leicht aber giebt es mit den Wasserstoff- und Sauerstoffrbindungen des Stickstoffs charakteristische neue Substanzen. Beim Vertzen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Ammoniak entstehen blaue

Lösungen, welche beim Stehen an der Luft eigenthümliche Farbenveränderungen erleiden. Die Zahl der so entstehenden stickstoffhaltigen Kobaltverbindungen von grüner, rother, gelber Farbe (Praseo-, Purpureo-, Roseo- und Luteokobaltsalze) ist eine ausserordentlich grosse; man fasst sie als Kobaltiakverbindungen zusammen.

Nitrokobalt.

Kobaltmetallpulver absorbirt in der Kälte grosse Mengen von Stickstoffperoxyd unter Bildung einer Nitroverbindung, welche nach Sabatier und Senderens nach der Formel Co_2NO_2 zusammengesetzt ist (vgl. S. 190).

Wasserstoffkobaltinitrit.

Ein Nitrit des zweiwerthigen Kobalts ist nicht darstellbar, da es mit überschüssiger salpetriger Säure unter Oxydation zu dreiwerthigem Kobalt zusammentritt und eine der Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ analoge Kobaltinitrowasserstoffsäure $H_3Co(NO_2)_6$ bildet, deren Salze sehr beständig sind. Ihr Natriumsalz $Na_3Co(NO_2)_6$ ist sehr leicht löslich; es dient als Reagens auf Kalium, Rubidium, Cäsium.

30 g krystallisirtes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer concentrirten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g $NaNO_2$) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Secunden beginnt eine lebhafte Entwickelung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt geht in die dreiwerthige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung beobachten lässt. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagens beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlages ab, von dem man dann abfiltrirt. Die so erhaltene 15fach normale Lösung kann zum Gebrauch verdünnt werden.

Mit den Elementen der Kaliumgruppe erzeugt die Lösung des Natriumkobaltinitrits äusserst schwer lösliche gelbe Niederschläge, welche aus mikroskopischen vierseitigen Prismen bestehen und einen schärferen Nachweis von Kalium, Rubidium, Cäsium gestatten, als das gewöhnlich angewandte Platinchlorid. Zur Lösung bedarf bei Zimmertemperatur je 1 g der Doppelsalze:

	des Kaliums	des Rubidiums	des Cäsiums
mit Platinchlorid	89 g	709 g	1 266 g Wasser
„ Kobaltinitrit	1120 „	19 800 „	20 100 „ „

Kobaltonitrat.

Kobaltonitrat $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ entsteht beim Lösen von Kobaltmetall oder seinen Oxyden in Salpetersäure und bildet rothe, an feuchter Luft zerfliessliche, prismatische Krystalle, noch unter 100° schmelzend und bei fortgesetztem Erhitzen das Krystallwasser verlierend. Stärker erhitzt, zersetzt es sich und es bleibt je nach der Temperatur Kobaltsesquioxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande. Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien als Löthrohrreagens Anwendung.

Schwefelkobalt.

Einfach-Schwefelkobalt CoS erhält man durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in verdünnten Säuren wenig löslichen Niederschlag.

Anderthalb-Schwefelkobalt Co_2S_3 findet sich in der Natur als Kobaltkies in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen

Octaëdern. Zweifach-Schwefelkobalt CoS_2 ist ein Bestandtheil des Glanzkobalts, eines nach der Formel $CoS_2 + CoAs_4$ zusammengesetzten, krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von röthlich-silberweisser Farbe.

Kobaltosulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$, findet sich natürlich als Kobaltvitriol und bildet johannisbeerrothe, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack; sie verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenroth, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig. 100 g kaltes Wasser lösen 4 g, 100 g Wasser von 70° lösen 65 g des Salzes.

Kobaltosulfat.

Wasserfreies Chlorkobalt $CoCl_2$ ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Ist sublimirbar, in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in rothen, luftbeständigen Prismen, die 6 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Chlorkobalt.

Die Auflösung des Chlorkobalts wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Tinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Chlorkobalt. Chlorkobalt giebt, mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter Farbenveränderung (vgl. S. 629) eigenthümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

Sympathetische Tinte.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Kobaltmetall bei Rothgluth entsteht neben Kobaltchlorid Phosphorkobalt Co_2P. Kobaltphosphat $Co_3(PO_4)_2$ wird als hellrother, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natrium erhalten und ist ein Bestandtheil des Kobaltblaus (Thénard's Blau), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natrium gefällten phosphorsauren Kobalts mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natrium gefälltem Aluminiumhydroxyd, Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält.

Kobalt und Phosphor.

Thénard's Blau.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt $CoAs_2$ (das gewöhnlichste Kobalterz), ferner als Arsenikkobaltkies und Glanzkobalt. Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüthe bekannte Mineral vor. Seine Formel ist $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$.

Kobalt und Arsen.

Im Verhalten gegen Bor und Kohlenstoff bietet das Kobalt gegenüber dem Eisen und dem Nickel keine wesentlichen Unterschiede; nur verliert das hellrothe Kobaltcarbonat $CoCO_3$ nicht so leicht seine Kohlensäure, wie das Nickelcarbonat. Kobaltsilicid $SiCo_2$, analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt das specifische Gewicht 7,1. Kieselsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandtheil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig

Kobaltcarbonat.

Kieselsaures Kobalt, Smalte.

bereitetes blaues Kobaltglas, welches für die Decoration des Porcellans und der Thonwaaren, für die Herstellung blauer Emaillen seit alter Zeit von grösster Bedeutung ist. Früher wurde die Smalte auch vielfach zum Bläuen des Papiers und der Wäsche angewendet, in dieser Anwendung ist sie aber vom künstlichen Ultramarin verdrängt.

Mangan.

Zeichen Mn. Atomgewicht Mn = 54,57. Specifisches Gewicht 8,0. Schmelzpunkt gegen 1900°.

Vorkommen.

Im Meteoreisen finden sich geringe Mengen von Manganmetall; ebenso begleitet Mangan das Eisen in seinen Erzen. Als besondere Manganmineralien kommen namentlich die Manganoxyde (Pyrolusit, Braunit, Manganit, Hausmannit) und das Carbonat (Manganspath) in Betracht. Das Mangan ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, ferner pflegt es in der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen vorzukommen, wenn auch nur in verhältnismässig geringen Mengen.

Darstellung.

Man erhält das Mangan durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle im heftigsten Gebläsefeuer; bequemer auf elektrolytischem Wege, aus Manganamalgam oder durch Reduction von unter Zusatz von Chlorkalium geschmolzenem Manganchlorür mit Magnesium.

Physikalische Eigenschaften.

Manganmetall hat das Aussehen eines hellen Roheisens mit röthlichem Schimmer, ist metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, dass es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und läuft beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl. Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem, pulverförmigem Oxyd. Das Mangan ist noch bedeutend schwerer schmelzbar als Eisen; im elektrischen Flammenbogen und bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich auffallend leicht, wie folgende Versuche von Moissan beweisen:

	Stromstärke (Ampère)	Spannung (Volt)	Versuchsdauer (Minuten)	Angewandt	Verflüchtigt
Cu	350	70	5	103 g	26 g
Au	360	70	6	100 „	5 „
Mn	380	80	10	400 „	fast 400 g.

Chemische Eigenschaften.

Manganmetall zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird noch schneller dadurch zersetzt. Von Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgase verbrennt es zu Manganchlorür.

Mangan-legirungen.

Manganamalgam krystallisirt in Nadeln; ein halbfestes Amal-ım erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf concen-irte Manganchlorürlösung. Von praktischer Bedeutung sind die in er Stahlindustrie benutzten **Manganeisenlegirungen** (Spiegeleisen it 10 bis 20 Procent Mangan, Ferromangan mit 20 bis 80 Procent langan) und die **Manganbronzen** (vgl. bei Kupfer).

Geschichtliches.

Braunstein und ähnliche Manganerze wurden schon im Alterthum bei r Glasfabrikation verwandt; die älteren Chemiker zählten sie aber meist ı den Eisenerzen. Erst 1774 wies **Scheele** nach, dass der Braunstein ein genthümliches Metall enthält, und **Gahn** stellte 1807 das Metall in freiem ıstande her.

Manganoxydul.

Das **Manganoxydul**, $MnO = 70{,}45$, wird durch heftiges Glühen n Manganhydroxyd oder Mangansuperoxyd im Wasserstoffgasstrome ganzen Krystallen (**Pseudomorphosen**) von hellgrüner Farbe halten.

Pseudomorphosen.

Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige stalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht kommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, in Folge deren der irper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen rwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält [mwandlungs- und **Verdrängungspseudomorphosen**).

Manganoxydul bildet ein hellgrünes, unlösliches Pulver, welches ı der Luft sich bald höher oxydirt, namentlich wenn es vorher nicht ark geglüht war; oder smaragdgrüne, diamantglänzende Octaëder, e an der Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen an der Luft ver-immt es zu braunem Oxyduloxyd und wird in heftiger Hitze durch ohle, **nicht** aber durch Wasserstoffgas reducirt.

Manganoxyduloxyd.

Ein **Manganoxyduloxyd**, $Mn_3O_4 = 227{,}23$, vom specifischen ewicht 4,8, findet sich als **Hausmannit** in spitzen, quadratischen ctaëdern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer arbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisirt rhalten werden, durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in inem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas.

Mangansesquioxyd.

Das **Mangansesquioxyd** Mn_2O_3 krystallisirt als **Braunit** in rystallen des tetragonalen Systems (Quadratoctaëder) von braun-:hwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze; es ist nur in renigen Säuren ohne Zersetzung löslich und entwickelt mit Salzsäure hlor, indem es in Chlorür übergeht.

Mangansuperoxyd, Braunstein.

Das **Mangansuperoxyd**, $MnO_2 = 86{,}23$, vom specifischen iewicht 5,0, bildet das unter dem Namen **Braunstein**, **Graubraun-teinerz** oder **Pyrolusit** bekannte Mineral, welches von allen langanerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer 'arbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze, oder kry-

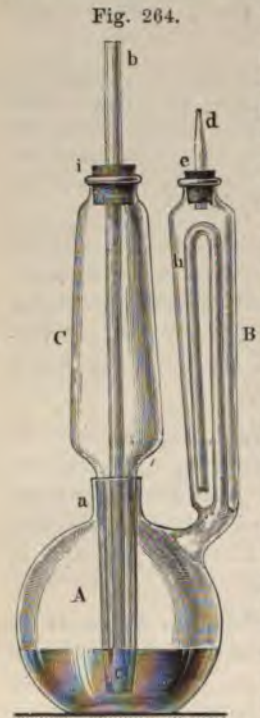
stallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau; er giebt einen grauen Strich, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet.

Bei gelindem Glühen giebt Mangansuperoxyd bereits einen Theil seines Sauerstoffs aus, während Mangansesquioxyd im Rückstande bleibt; bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff und es bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Procent. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul (Mn O) über.

Anwendungen des Braunsteins.

Der Braunstein findet seiner oxydirenden Eigenschaften wegen eine vielseitige Anwendung; man benutzt ihn zur Darstellung des Chlors (S. 298) und Chlorkalks, bei der Glasfabrikation und zum Färben von Porcellan und von Glasuren. Der Braunstein wird in der Technik nach seiner oxydirenden Kraft bewerthet; zur Braunsteinuntersuchung benutzt man das Princip von Fresenius und Will (S. 430), indem man eine gewogene Menge des Minerals (2 bis 4 g) mit normalem Kaliumoxalat in das Gefäss *A* des in Figur 264 abgebildeten Apparates mit etwas Wasser einbringt, *B* und *C* halb mit concentrirter Schwefelsäure füllt und nach dem Wägen des ganzen Apparates durch Lüften des Verschlusses *c* Schwefelsäure nach *A* eintreten lässt. Der Braunstein oxydirt dann sofort die Oxalsäure zu Kohlensäure, die, in *B* getrocknet, entweicht. Aus dem Gewichtsverluste des Apparates ermittelt man den Gehalt des Braunsteins an Mangandioxyd.

Fig. 264.



Werthbestimmung des Braunsteins.

Braunsteinregenerirung.

Bei der technischen Darstellung von Chlor oder Chlorkalk ist es von grösster Wichtigkeit, aus den ablaufenden Manganlaugen Mangandioxyd zu regeneriren. Dies geschieht in dem von Walter Weldon 1867 erfundenen Apparate, welcher in Figur 265 (S. 635) und Figur 266 (S. 636) dargestellt ist. Der wichtigste Theil dieses Apparates ist das Oxydationsgefäss *B*, in welchem die in *K* neutralisirte und in den Gefässen *A A A* geklärte Manganchlorürlösung mit Kalkmilch durch Dampf erhitzt und durch einen kräftigen, durch *C* eintretenden Luftstrom oxydirt wird. Der erhaltene Weldonschlamm setzt sich in den Cisternen *G G G G* ab; man lässt die Chlorcalciumlauge ablaufen und bringt das rückständige Dioxyd durch die Röhren *N* in die Chlorerzeuger *III*. So gelingt es, mit ein und derselben Braunsteinmenge immer wieder neue Salzsäuremengen in Chlor überzuführen; die zwei kleinen Chlorentwickler *JJ*, die mit natürlichem Braunstein beschickt werden, dienen dazu, die unvermeidlichen Manganverluste zu decken.

Mangantrioxyd.

Ausser den nicht flüchtigen niederen Oxyden des Mangans noch eine Reihe sehr sauerstoffreicher Oxyde von wesen Charakter. Das Mangantrioxyd MnO_3 ist eine d

bei 50° verdampfende Flüssigkeit; das **Manganheptoxyd** Mn_2O_7, durch vorsichtige Destillation von Kaliumpermanganat mit mässig verdünnter Schwefelsäure am besten unter vermindertem Druck dargestellt, ist eine grünschwarze, schwer bewegliche Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht noch höher ist als dasjenige der concentrirten Schwefelsäure. Zwischen 60 und 70° verwandelt sich das Mangan-

Mangan-heptoxyd, Mangan-tetroxyd.

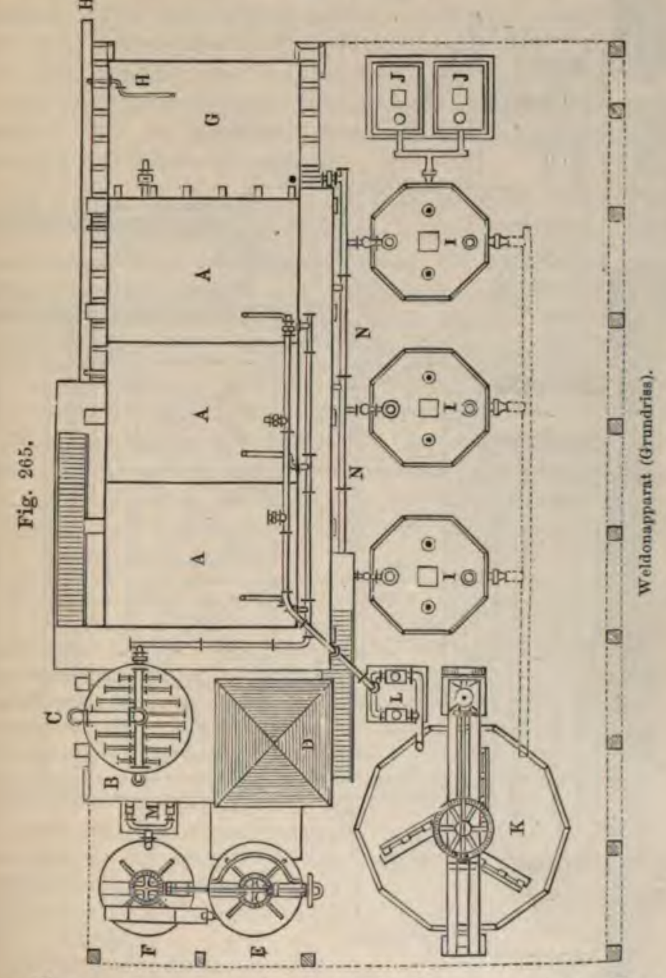


Fig. 265.

Weldonapparat (Grundriss).

heptoxyd unter Atmosphärendruck bereits in einen violetten Dampf; es ist explosiv und zersetzt sich namentlich leicht unter Feuererscheinung beim Zusammentreffen mit brennbaren Substanzen, und zwar mit ausserordentlicher Heftigkeit.

Das **Manganhydroxydul** $Mn(OH)_2$ fällt durch Zusatz von Alkalilauge (nicht von Ammoniak) zu der luftfreien Lösung eines

Manganhydroxydul.

Manganosalzes als ein rein weisser, an der Luft sich rasch braun färbender Niederschlag. Das **Manganhydroxyd** (Manganihydroxyd) $Mn(OH)_3$ spaltet bei seinem Entstehen sofort Wasser ab und geht in

Mangani-hydroxyd.

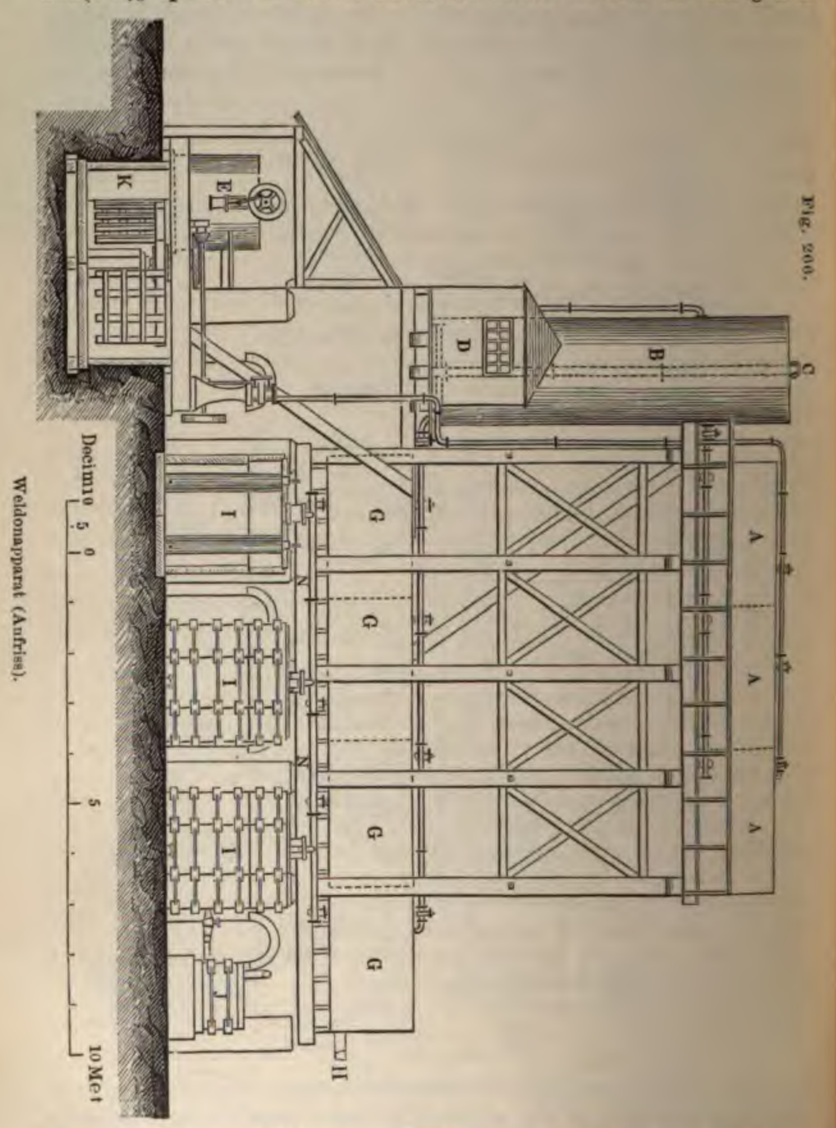


Fig. 206.

Weldonapparat (Aufriss).

das Hydrat $O{=}Mn(OH)$ über, welches beim Verdünnen der grünen Manganisulfatlösung mit viel Wasser als rothbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Es besitzt das specifische Gewicht 4,4 und findet sich als **Manganit** in geraden rhombischen Säulen, oder

derb, von dunkel braunschwarzer Farbe. Hydrate des Mangandioxyds finden sich in der Natur als Wad oder Manganschaum und entstehen beim Weldonprocess (vgl. oben); sie verhalten sich wie schwache Säuren, röthen im feuchten Zustande Lackmuspapier, setzen aus Alkali- und Alkalierdcarbonaten Kohlensäure in Freiheit und bilden mit den genannten Basen salzartige Verbindungen, die man als Manganite bezeichnet. Das Kaliummanganit $K_2Mn_2O_5$ hinterbleibt beim Glühen von Kaliumpermanganat als braunschwarzes Pulver und begleitet auch zuweilen das Baryummanganit, welches natürlich als Psilomelan (Hartmanganerz) in eisengrauen, wasserhaltigen Massen vorkommt. Bei den höheren Hydroxyden des Mangans ist die saure Natur noch viel stärker ausgeprägt.

Psilomelan.

Das Hydrat des Mangantrioxyds MnO_3, die zweibasische Mangansäure H_2MnO_4, ist im freien Zustande ganz unbeständig, bildet aber glühbeständige Salze von grüner Farbe. So erhält man beim Zusammenschmelzen ätzender oder kohlensaurer Alkalien mit manganhaltigen Substanzen immer grün gefärbte Massen, welche Salze der Mangansäure enthalten. Wie die Zusammensetzung der Mangansäure H_2MnO_4 derjenigen der Schwefelsäure H_2SO_4 analog ist, so krystallisiren auch ihre Salze in denselben Formen wie die Sulfate; auch in der Löslichkeit zeigen die Manganate grosse Aehnlichkeit mit den Sulfaten: die Manganate der Erdalkalien sind unlöslich in Wasser. Das Kaliummanganat K_2MnO_4 erhält man durch Zusammenschmelzen von Aetzkali mit Braunstein mit oder ohne Zusatz eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel.

Mangansäure.

Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf. Verdunstet man die Auflösung im luftverdünnten Raume neben concentrirter Schwefelsäure, so erhält man Kaliummanganat K_2MnO_4 in grünen Krystallen. Lässt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Roth über. Sie enthält dann übermangansaures Kalium. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Eine Anwendung des Kaliummanganats haben wir bereits auf Seite 102 kennen gelernt; sie beruht auf der Ueberführung des Kaliummanganats durch überhitzten Wasserdampf bei 450° in ein Gemenge von Aetzkali und Kaliummanganit und der Regenerirung des Manganats im Luftstrome:

Mineralisches Chamäleon.

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KOH + K_2Mn_2O_5 + O_2,$$
$$2KOH + K_2Mn_2O_5 + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O.$$

Diese umkehrbare Reaction benutzte Tessié du Motay zur Sauerstoffdarstellung.

Viel beständiger als die zweiwerthige Mangansäure H_2MnO_4 ist die einbasische Uebermangansäure, $HMnO_4 = 119,1$. Die Uebermangansäure $HMnO_4$ ist der Ueberchlorsäure $HClO_4$ (S. 310) analog, und die übermangansauren Salze oder Permanganate sind den Per-

Uebermangansäure.

chloraten isomorph. Eine Lösung der freien Uebermangansäure bildet sich beim Eintragen von Manganheptoxyd Mn_2O_7 in Eiswasser; sie besitzt eine intensiv violette Färbung. Das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ entsteht, wenn man in die grüne Lösung des Kaliummanganats Kohlensäure oder Chlorgas einleitet, bis die Flüssigkeit eine rein violettrothe Färbung angenommen hat. Es krystallisirt in dunklen, dichroitischen Prismen des rhombischen Systems, welche fast metallischen Glanz besitzen und sich bei 15° in 16 Theilen Wasser zu einer intensiv violettrothen Flüssigkeit lösen. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Kaliumpermanganats haben einen sehr herben, bitterlichen Geschmack und üben auf alle organischen Substanzen, namentlich auf Geruchs-, Fäulnis- und Ansteckungsstoffe eine sehr energische oxydirende und zerstörende Wirkung aus. Das Permanganat findet daher eine ausgedehnte Anwendung zur äusserlichen Desinfection und Desodorirung; innerlich gegeben wirkt es giftig. In der Maassanalyse dient das Kaliumpermanganat zur Oxydimetrie (vgl. S. 334).

Kaliumpermanganat.

Mangansulfid.

Das Mangansulfid MnS findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkel stahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz, und kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlenstoffdampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden. Man stellt es gewöhnlich durch Erhitzen seiner Hydrate im Schwefelwasserstoffstrome dar; es lässt sich im elektrischen Ofen schmelzen, ohne dabei durch die Kohlenelektroden reducirt zu werden, und erstarrt in dunkelgrünen, durchscheinenden Octaëdern oder Würfeln vom specifischen Gewicht 4,06. Es bildet zwei Hydrate von recht verschiedenem Aussehen: ein wasserreiches Hydrat erhält man durch Fällung eines Manganosalzes durch Schwefelammonium in der Kälte in Gestalt eines fleischrothen Niederschlages, während ein wasserarmes grünes Mangansulfid in der Hitze bei Gegenwart überschüssigen Schwefelammoniums entsteht. Ein Mangandisulfid MnS_2 findet sich als Hauerit in regulären Octaëdern vom specifischen Gewicht 3,46.

Manganosulfat.

Manganosulfat (Manganvitriol) $MnSO_4$ erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, erscheint das Salz in verschiedenen Krystallformen mit verschiedenem Wassergehalte. Das Salz $MnSO_4 + 4H_2O$ ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in mässig warmem; das Salz $MnSO_4 + 5H_2O$, isomorph dem Kupfervitriol, krystallisirt zwischen + 7° und + 20°; ein dem Eisenvitriol isomorphes Salz $MnSO_4 + 7H_2O$ ist sehr leicht löslich, scheidet sich nur bei niedriger Temperatur aus und schmilzt bereits bei + 19°.

Manganisulfat.

Das grüne, sehr unbeständige Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$, entsteht bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefel-

säure. Das Manganisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe (wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure) Sauerstoff abgiebt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in Manganosulfat. Sowohl das Manganisulfat, als auch die mit Alkalisulfaten daraus erhältlichen dunkelvioletten Manganalaune sind nur bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in Lösung beständig und werden durch Wasser zersetzt (vgl. oben bei Manganihydroxyd).

Manganchlorür.

Wasserfreies Manganchlorür $MnCl_2$ bildet eine hell rosenrothe, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfliesslich ist und deren rosenrothe Lösung beim Abdampfen blassrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan, $MnCl_2 + 4H_2O$, absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen ohne Salzsäureverlust in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure und befreit es von beigemengten, weniger beständigen Metallchloriden durch Calciniren und Digeriren des löslich gebliebenen Antheils mit etwas aufgeschlämmtem Mangancarbonat.

Manganiphosphat.

Das zweiwerthige Mangan verhält sich gegen Phosphorsäure ähnlich dem Magnesium. Das dreiwerthige Mangan bildet dagegen ein grünlichgraues Manganiphosphat, $MnPO_4 + H_2O$, welches man am bequemsten erhält, indem man ein Gemisch von Phosphorsäure H_3PO_4, Eisessig und concentrirter Manganosulfatlösung bei 100° allmählich mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt.

Mangancarbid.

Mangancarbid Mn_3C zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung gleicher Volume Wasserstoff und Methan; es steht im Gegensatz zu den beständigen Eisencarbiden (S. 623).

Manganspath.

Manganocarbonat (kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$ findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspath bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischrothen bis röthlichweissen Krystallen, oder derb (Dialogit); in freier Kohlensäure aufgelöst, in vielen Mineralquellen. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten, bildet es ein weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul über.

Mangansilicid.

Das krystallinische, harte, spröde, stahlgraue Mangansilicid Mn_2Si vom specifischen Gewicht 6,6 ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar, an der Luft beständig, in warmer Kalilauge oder Flusssäure leicht löslich, im ersteren Falle unter Abscheidung von Manganhydroxydul. Manganosilicat (kieselsaures Manganoxydul) ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Manganosilicat.

Chrom.

Zeichen Cr. Atomgewicht = 51,74. Specifisches Gewicht 6,8. Zwei-, drei- und sechswerthig.

Vorkommen.

Chrom findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein.

Gewinnung.

Das Chrom erhält man durch Reduction von Chromoxyd mit Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid mit Natrium oder Zink ebenfalls in hoher Temperatur. Auch beim Erhitzen des Chromamalgams bei Luftabschuss hinterbleibt metallisches Chrom. Am bequemsten bereitet man es aber durch Entzünden eines festgestampften Gemisches von Chromoxyd (1510 g) und Aluminiumfeile (540 g) mit Goldschmidt'schen Zündkirschen (aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd).

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur im Knallgasgebläse (S. 139) oder im elektrischen Ofen (S. 457), und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboëdrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, in reinem Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefelsäure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus dem Chromchlorid endlich durch Reduction mit Natrium dargestellt, bildet es glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, selbst der des Königswassers, widerstehen. Das aus dem Amalgam gewonnene Chrom ist im Gegensatze dazu ausserordentlich reactionsfähig, entzündet sich an der Luft und reagirt leicht mit Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Legirungen des Chroms.

Ein weiches, glänzendes Chromamalgam Hg_3Cr, sowie ein härteres Amalgam von der Zusammensetzung $HgCr$ ist durch Elektrolyse auf nassem Wege aus Chromchlorid erhalten worden. Eine krystallisirte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium, bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweiss, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig. Ein Ferrochrom mit 60 Procent lässt sich aus Chromeisenstein leicht im elektrischen Ofen darstellen und von seinem Kohlenstoffgehalte durch Umschmelzen in einem mit Calciumchromit ausgefütterten Kalktiegel befreien. Das Ferrochrom dient in der Stahlfabrikation; auch andere Legirungen des Chroms beginnt man technisch zu verwenden, da Chrom die Metalllegirungen gegen chemische Agentien und gegen hohe Temperaturen widerstandsfähiger macht. Es empfiehlt sich daher zur Herstellung von Geräthen und Apparaten.

Chromoxyd.

Ein Chromoxydul CrO ist nicht bekannt, denn das Chromoxyd (Chromsesquioxyd), $Cr_2O_3 = 151{,}1$, ist von einer ganz hervorragenden Beständigkeit und wird beim Glühen im Wasserstoffstrome

ebenso wenig reducirt wie die Thonerde. Es bildet sich beim Erhitzen von Chromtrioxyd mit oder ohne reducirende Zusätze als ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder in Form grünschwarzer, glänzender, sehr harter Krystalle vom specifischen Gewicht 5,61, die mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und ertheilt den Glasflüssen eine schöne grüne Farbe. Es macht den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus und wird auch als grüne Farbe in der Porcellanmalerei gebraucht.

Darstellung des Chromoxyds.

Natriumdichromat (250 g), in einer grossen Metallschale (10 Liter) in Glycerin (40 ccm vom specifischen Gewicht 1,23) unter Zusatz von wenig Wasser (15 ccm) auf dem Wasserbade gelöst, pflegt sich beim Umrühren von selbst zu entzünden; im anderen Falle entzündet man den braunen Syrup und bedeckt die Schale sofort. Die sehr voluminöse grüne Asche ist nach dem Auslaugen mit Wasser reines Chromoxyd. Krystallisirt wird es erhalten durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kalium und Kochsalz. Krystallisirtes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kalium, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ein magnetisches Chromoxyd Cr_5O_9 entsteht aus Chromylchloriddampf bei 300° und krystallisirt in grünen rhombischen Säulen.

Magnetisches Chromoxyd.

Chromtrioxyd.

Chromtrioxyd, CrO_3 = 99,38, erhält man durch Versetzen einer concentrirten Kaliumdichromatlösung mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet. Es bildet carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes Krystallpulver, an der Luft sehr zerfliesslich; schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist ein ausserordentlich starkes Oxydationsvermögen. Beim Erhitzen über seinen bei 190° liegenden Schmelzpunkt verflüchtigt es sich nur zum sehr geringen Theile unzersetzt, die Hauptmenge des Chromtrioxyds zerfällt glatt in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier (weshalb es nicht durch Papier filtrirt werden darf), durch Zucker, Weingeist und andere organische Stoffe. Leitet man über trockenes Chromtrioxyd einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2\,CrO_3 + 2\,NH_3 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + N_2\,.$$

Die Reduction durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$2\,CrO_3 + 12\,HCl = 2\,CrCl_3 + 6\,H_2O + 3\,Cl_2 .$$

Chromtetroxyd. Ueber ein Chromtetroxyd CrO_4 vgl. S. 645.

Chromhydroxydul. Das **Hydroxydul** $Cr(OH)_2$ fällt aus einer Lösung von Chromchlorür durch Zusatz von Alkalien als ein gelber Niederschlag heraus, der sich beim Trocknen zu braunem **Chromhydroxyduloxyd** $H_2Cr_3O_5$ oxydirt.

Chromhydroxyd. **Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat)** $Cr(OH)_3$ stellt ein bläulichgraugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromisalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines Chromisalzes mittelst Ammoniaks erhalten und verliert leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung des Hydroxyds $O{=}Cr{-}OH$, welches als **Chromocker** in der Natur vorkommt.

Guignet's Grün. Unter dem Namen **Chromgrün** kommt ein schön grünes Chromihydroxyd (**Guignet's Grün**) als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von dichromsaurem Kalium und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird. Es scheint nach der Formel $Cr_2O(OH)_4 = Cr_2O_3 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt, enthält aber häufig auch Bor.

Chromite. Chromhydroxyd besitzt, ganz wie die Thonerde, sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften. Daher löst sich der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromihydroxyd in überschüssigem Kali wieder auf. In der Lösung ist ein übrigens schon beim Kochen zersetzliches Salz des Chromihydroxydes mit Kalium enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den Aluminaten (S. 584). Derartige Verbindungen des Chromhydroxyds, in welchen dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, nennt man **Chromite**. Ein **Baryumtetrachromit**, $BaO + 4\,Cr_2O_3$, wird in schwarzen, harten, glänzenden, sehr beständigen Krystallen durch Erhitzen von Chromoxyd mit Baryumoxyd im elektrischen Ofen erhalten; im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennt es unter Bildung von Baryumchromat. Das

Chromeisenstein. **Ferrochromit**, $O{=}Cr{-}O{-}Fe{-}O{-}Cr{=}O$, bildet als **Chromeisenstein** das häufigste Chromerz. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das chromsaure Natrium gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäure. Die **Chromsäure** H_2CrO_4, der Schwefelsäure analog zusammengesetzt, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:

$$H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O .$$

Ihre Salze aber sind leicht darstellbar, sehr gut charakterisirt, beständig und den **Sulfaten isomorph**. Die Chromsäure unterscheidet sich aber von der Schwefelsäure dadurch, dass in Folge ihrer grossen Neigung zur Wasserabspaltung saure Salze der Chromsäure überhaupt nicht darstellbar sind, sondern im Momente ihrer Ent-

stehung sofort jene Umwandlung erleiden, welche die Disulfate erst bei hoher Temperatur durchmachen: sie gehen in Salze der **Dichromsäure** $H_2Cr_2O_7$ über, welche vollkommen der Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ entspricht.

Kaliumchromat.

Das **Kaliumchromat** K_2CrO_4 (gelbes chromsaures Kalium) erhält man fabrikmässig, indem man fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt; im Kleinen, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Es bildet gelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie jene des neutralen schwefelsauren Kaliums, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt es. Geht auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner Lösung sogleich in dichromsaures Kalium über.

Kaliumdichromat.

Das **Kaliumdichromat** K_2CrO_7 (rothes chromsaures Kalium) bildet dunkel orangerothe, grosse Krystalle: rechtwinklig vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbrothen Pulver verreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich metallisch, röthet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe auf. Aus einer heiss gesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromtrioxyd; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromkalium (Chromalaun), Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es theilweise zu Chromoxyd reducirt; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, giebt es Chromalaun.

Chromsaures Ammonium.

Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. **Ammoniumdichromat**, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, granatrothe, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Natriumdichromat.

Das **Natriumchromat**, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, schmilzt im Krystallwasser bereits bei 23°. Das **Natriumdichromat**, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, hat neuerdings, seit man auch dieses leicht lösliche Salz technisch zu behandeln gelernt hat, eine viel grössere Bedeutung gewonnen als die entsprechenden Kaliumsalze. Chromeisenstein aus der europäischen Türkei oder aus Kleinasien mit 51 Procent Chromsesquioxyd wird in rotirenden Mactaeröfen mit Generatorfeuerung acht Stunden lang in inniger Mischung mit Calciumoxyd unter Zusatz von wenig Soda bei gutem Luftzutritt geglüht, wobei das Pulver nicht fritten darf. Dann schliesst man das gebildete Calciumchromat mit Sodalösung bei 120° auf, dampft die vom Calciumcarbonat abfiltrirte Lösung bis zum specifischen Gewichte 1,5 ein und versetzt mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,7; dabei fällt direct wasserfreies Natriumsulfat in fester Form. Die Lauge dampft man auf ein specifisches Gewicht von 1,5, schliesslich auf 1,9 ein und lässt sie dann krystallisiren. Das so erhaltene Natriumdichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, bildet trikline, hyazinthrothe, sehr hygroskopische Prismen vom specifischen Gewicht 2,52. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schmilzt wenig über 100° und verliert dabei sein Wasser; im Handel ist vielfach ein geschmolzenes Salz, welches, da die chemisch nicht vorgebildeten, an das weniger Chromsäure enthaltende Kaliumdichromat gewöhnten Techniker damit noch nicht umgehen können, durch Zusatz von Natriumsulfat auf den Chromsäuregehalt des Kaliumdichromats eingestellt wird.

Chromsaures Baryum.

Baryumchromat $BaCrO_4$ wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Baryumsalze erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar und kommt als gelbe Farbe (gelber Ultramarin) in den Handel.

Ueberchromsäure.

Versetzt man eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Aether und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Ueberchromsäure, welche den Aether prachtvoll blau färbt; wir haben diese empfindliche Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd bereits auf S. 156 besprochen. Nach Wiede, der krystallisirte Alkalisalze dieser sehr unbeständigen Säure erhielt, kommt der Ueberchromsäure die Formel $HCrO_5$ zu; durch Ammoniak wird sie leicht in die Verbindung $CrO_4N_3H_9$ verwandelt, in der man eine Vereinigung von Chromtetroxyd CrO_4 mit 3 Molekülen Ammoniak vermuthet.

Chromsulfid.

Das Chrom hat, wie die Thonerde, nur äusserst geringe Neigung zur Vereinigung mit Schwefel; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf geschmolzenes Chrommetall lässt sich indessen ein krystallisirtes Chromsulfid Cr_2S_3 vom specifischen Gewicht 4,1 in sehr harten, wenig reactionsfähigen prismatischen Krystallen erhalten.

Schwefelsaures Chrom.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$, wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in blauvioletten Octaëdern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man aber die Lösung, so geht ihre Farbe in Grün über. Beim Verdampfen der Lösung erhält man eine amorphe, grüne Masse, die sich in Wasser wieder mit grüner Farbe löst; aber nach längerem Stehen wird die Lösung wieder violett. Durch die Bildung dieser grünen, nicht krystallisirbaren Form des Chromsulfats wird auch die Darstellung der violetten, ziemlich schwer löslichen Chromalaune erschwert, welche man nur aus warmem, nicht aber aus kochendem Wasser umkrystallisiren darf.

[illegible]

Chromchlorür $CrCl_2$ erhält man durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas oder durch Erhitzen von [illegible] im Chlorwasserstoffstrome. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom specifischen Gewicht 2,75 und ist sehr schwer flüchtig. An trockener Luft beständig, zieht es an feuchter sehr leicht Wasser an [illegible] in Wasser mit himmelblauer Farbe. Diese Lösung besitzt ein ausserordentlich starkes Reductionsvermögen und nimmt mit grosser Begierde unter Grünfärbung Sauerstoff aus der Luft auf. Eine salzsaure Lösung des Chromchlorürs dient daher als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas; man gewinnt sie durch Lösen des rothen [illegible] in concentrirter Salzsäure. Das wasserhaltige [illegible] ist in concentrirter Salzsäure weniger leicht löslich als in reinem Wasser und ist daher auch [illegible] in blauen Krystallen erhalten worden, welche 4 [illegible] Mol. Wasser enthalten.

[illegible]

Wenn man ein [illegible] Gemenge von Chromoxyd und [illegible] glüht, so erhält man Chromchlorid $CrCl_3$ in [illegible] Blättern und Krystallschuppen. Das [illegible] Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber [illegible]

f Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung einer grünen Flüssigkeit auf, die aus sehr concentrirter Lösung üne Krystalle von wechselndem Wassergehalt absetzt.

Chromylchlorid. Zur Darstellung des dem Sulfurylchlorid (Seite 317) entsprechenden iromylchlorids CrO_2Cl_2 schmilzt man 200 g gelbes Kaliumchromat CrO_4 mit 122 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel bei nicht zu hoher mperatur zusammen, giesst die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerılägt sie in grobe Stücke und übergiesst sie in einer Retorte mit Rückısskühler portionsweise mit 200 ccm 100procentiger Schwefelsäure (Monodrat, S. 266). Wenn die anfänglich heftige Reaction sich mässigt, erwärmt ın, bis keine braunen Tropfen mehr übergehen, rectificirt das Destillat aus ıem Fractionskölbchen und bewahrt es in einem zugeschmolzenen Glasfässe auf.

Das Chromylchlorid bildet eine blutrothe, an der Luft rauchende üssigkeit vom specifischen Gewicht 1,96 bei 0° und dem Siedepunkte 7°, die durch Wasser unter Zersetzung rasch gelöst wird und mit cht entzündlichen Körpern (Schwefel, Phosphor, Alkohol) unter Entmmung detonirt. Ein Flammenexperiment, welches sich mit Chromyllorid anstellen lässt, haben wir auf Seite 480 kennen gelernt; *in der* tze der Flamme zersetzt sich das Chromylchlorid *in Chromoxyd*, uerstoff und Chlor, welches letztere mit den Flammengasen Salzure bildet.

Chlorchromsäure. Das Analogon der Chlorsulfonsäure (S. 317) $Cl-SO_2-OH$, die **Chlorromsäure** $Cl-CrO_2-OH$ (Chromsäurechlorhydrin) ist zwar *in freiem* ıstande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Kaliumsalzes. Man erhält ses **chlorchromsaure Kalium** $Cl-CrO_2-OK$ durch Kochen einer Aufsung von dichromsaurem Kalium mit starker Salzsäure. Es stellt grosse, nkel orangerothe, zerfliessliche Prismen dar.

Chromfluorid. Das **Chromfluorid** $CrF_3 + 4H_2O$ und seine Doppelsalze haben ı technisches Interesse, weil diese Salze *in wässeriger Lösung leicht* ter Abscheidung von Chromhydroxyd *dissociiren (Beizenfärberei).*

Chromcarbid, -silicid. Chromacetat. Chromcarbid und Chromsilicid $SiCr_2$ *gleichen den entsprechenden* senverbindungen. Carbonate des Chroms sind *wenig beständig*, wohl er das **Acetat** des *zweiwerthigen Chroms*, $(CH_3COO)_2Cr$, welches r die Darstellung der zur Sauerstoffabsorption dienenden Chromlorürlösung (siehe oben) von Wichtigkeit ist.

Darstellung des Chromacetats. Der beim Entwickeln von Chlorgas (S. 286) aus 100 g Kaliumdichromat t 500 g rauchender Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird auf dem sofen auf ein ganz [illegible] Volumen eingedampft, das syrupförmige Chromlorid von dem ausgeschiedenen Chlorkalium in einen Kolben mit 500 g ıkgranalien abgegossen und mit 50 ccm rauchender Salzsäure nachgespült. in verschliesst den Kolben [illegible], welchem eine äusserst stürmische Wasserffentwickelung vor sich gehen [illegible] mit einem spritzflaschenähnlich nirten, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. Sobald die Flüssigkeit e an Kupfervitriollösungen erinnernde [illegible] Farbe angenommen t. schliesst man [illegible] Austritt gewährende Glasrohr, so s der sich [illegible] entwickelnde Wasserstoff die Flüssigkeit durch

das zweite, bis zum Boden reichende Rohr aus dem Kolben herausdrückt[1]). Sie läuft zur Filtration durch ein Kugelröhrchen mit Asbest und tritt dann direct, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in eine Lösung von 500 g krystallisirtem Natriumacetat in 2 Liter Wasser. Der rothe Niederschlag wird mehrmals mit Wasser, durch welches Kohlensäure geleitet wurde, unter Decantiren ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Chromiacetat.

Ganz andere Eigenschaften als das rothe unlösliche Chromoacetat hat das in der Färberei verwendete **Chromiacetat** $(CH_3COO)_3Cr$, welches in Form einer schwarzgrünen Lösung in den Handel kommt, die beim Erhitzen sich unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzt.

Anwendungen der Chromverbindungen.

Ausser den namentlich für die Stahlfabrikation wichtigen strengflüssigen Chromlegirungen finden eine Reihe von Salzen des dreiwerthigen und des sechswerthigen Chroms technische Verwendung. Die grosse Oxydationskraft der Chromsäure wird nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der organischen Industrie vielfach benutzt, namentlich zur Darstellung von Chinonen (Anthrachinon, Phenanthrenchinon). Das Chromhydroxyd endlich ist in neuerer Zeit das wichtigste Fixirmittel für Beizenfarbstoffe geworden, seit man gefunden hat, dass die **Chromlacke** (so nennt man die unlöslichen Chromverbindungen der Beizenfarbstoffe) nicht nur in der Nuance, sondern namentlich auch in den Echtheitseigenschaften die Thonerdelacke meist erheblich übertreffen. Zur Erzeugung des Chromhydroxydniederschlages auf der Textilfaser dienen nicht nur die leicht zersetzlichen Salze des dreiwerthigen Chroms (Chromfluorid, Chromiacetat), sondern auch chromsaure Salze, welche unter dem Einflusse reducirender Stoffe in Chromhydroxyd übergehen. Eine Reihe von schön gefärbten Chromverbindungen sind bereits an und für sich Farbstoffe.

Physiologische Wirkung.

Bei der vielseitigen Verwendung der Chromverbindungen muss betont werden, dass die löslichen Chromverbindungen, namentlich die Chromate, sehr giftig sind. Die tödtliche Dosis von Chromsäure oder Kaliumchromat liegt zwar erst bei 3 bis 10 g, aber die Erscheinungen der bei andauernder Aufnahme kleiner Chrommengen auftretenden chronischen Vergiftung sind ebenfalls sehr ernste. Es entstehen hartnäckige Geschwüre, die den luetischen ähneln, und namentlich findet häufig Durchbohrung der Nasenscheidewand durch Zerstörung des Knorpels statt (bei Färbern, Arbeitern in Chromfabriken, aber auch bei Schneiderinnen, die mit Chromaten versehene imprägnirte Stoffe verarbeiten). Die therapeutische Verwendung der Chromsäure als Aetzmittel sollte daher nur mit grosser Vorsicht geschehen.

Geschichtliches.

Das Chrom wurde von **Vauquelin** 1797 in dem bereits 1762 von **Lehmann** in Sibirien aufgefundenen krystallisirten Rothbleierz (S. 667) entdeckt. Der Name Chrom stammt vom griechischen χρῶμα (*chroma*, die Farbe), weil die Verbindungen des neuen Grundstoffes sich alle als intensiv und sehr verschiedenartig gefärbt erwiesen.

---

[1]) Sollte die Wasserstoffentwickelung dazu nicht mehr kräftig genug sein, so kann man die Chromchlorürlösung durch Kohlendioxydgas hinüberdrücken.

Molybdän.

Zeichen Mo. Atomgewicht Mo = 95,26. Specifisches Gewicht 9,01. Zwei- bis sechswerthig, auch achtwerthig.

Vorkommen.

Das Molybdän findet sich in der Natur vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren Ansehen nach dem Graphit ähnliches und früher damit verwechseltes Mineral; ausserdem kommt es als Gelbbleierz $PbMoO_4$ vor.

Darstellung.

Man erhält das Metall durch Reduction des Chlorids im Wasserstoffstrome in hoher Hitze; Moissan stellt es im elektrischen Ofen durch Reduction von Molybdändioxyd mit 10 Procent Kohle dar; so gewonnen ist das Molybdän ganz rein und zeigt das specifische Gewicht 9,01.

Eigenschaften.

Das Molybdän ist ein stark glänzendes, sprödes Metall von weissem Bruch. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, fängt aber erst bei 600° an sich zu oxydiren und verbrennt im Sauerstoffstrome bei 300 bis 600°; eine geschmolzene Mischung von chlorsaurem und salpetersaurem Natrium oxydirt es heftig. In Flusssäure und Salpetersäure, sowie in kochender Schwefelsäure löst sich Molybdän auf.

Geschichtliches.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt. Klaproth wies 1797 das Molybdän im Gelbbleierze nach und zeigte, dass es molybdänsaures Bleioxyd sei. Seinen Namen hat das Molybdän von μόλυβδος (*molybdos*, Blei), wie man im Alterthume zunächst wirklich bleihaltige, dann auch bleiähnliche, graphitartige Substanzen nannte.

Molybdäntrioxyd.

Molybdän verbindet sich mit Sauerstoff zu Molybdänoxydul MoO, Molybdänoxyd MoO_2 und Molybdäntrioxyd MoO_3.

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäureanhydrid) MoO_3 stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze zu einer rothgelben Flüssigkeit schmilzt und sich in offenen Gefässen als weisser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst es sich, einmal geglüht, wenig auf; nicht geglüht, ist es aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie es im starren Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, so wird es auch in seinen Auflösungen durch reducirende Agentien leicht in sauerstoffärmere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt es sich blau, indem es sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Man stellt Molybdänsäureanhydrid durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandeln desselben mit Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammonium dar, wobei Ammoniak entweicht und Molybdäntrioxyd in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Molybdänsäure.

Schmilzt man Molybdäntrioxyd mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien, so bilden sich Salze entweder der normalen

Auf dem Dialysator bleibt Wolframsäure gelöst und lässt sich weder durch Wasser, noch durch Säuren zur Ausscheidung bringen. Eingedampft, stellt sie eine glasartige Masse dar.

Wolframsaure Salze.

Die wolframsauren Salze leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure, oder aber von sogenannten **Polysäuren**: den Polykieselsäuren entsprechend, und aus mehreren Molecülen der normalen Säure, unter Wasseraustritt entstanden (Anhydrosäuren), ab. Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich wolframsaures Calcium als **Scheelit**, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als **Wolfram**. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden. **Normales wolframsaures Natrium**, $Na_2WO_4 + 2H_2O$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, und metawolframsaures Natrium, $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$, ebenfalls sehr leicht lösliche, octaëdrische Krystalle.

Schwefelwolfram.

Den beiden Oxyden entsprechen die beiden Sulfide WS_2, **Wolframdisulfid** und WS_3, **Wolframtrisulfid**; letzteres ist aus Lösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar, der sich wie ein Sulfosäureanhydrid verhält (vgl. Schwefelmolybdän).

Wolframchlorid.

Wolframhexachlorid WCl_6 wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder von dem Minerale Wolfram und Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Es ist eine dunkelviolette, bei 275° schmelzende und bei 347° siedende Masse, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure umsetzt. Im Wasserstoffstrome geglüht, verliert es Chlor und liefert die niederen Chloride WCl_5 und WCl_4. Auch Oxychloride, WO_2Cl_2 und $WOCl_4$, sind dargestellt.

Wolfram mit Phosphor, Kohlenstoff, Silicium.

Mit Phosphorsäure und auch mit Kieselsäure verbinden sich die wolframsauren Salze, ganz ähnlich wie die molybdänsauren Salze, sehr leicht zu schön krystallisirenden Verbindungen von sehr complexer und unbekannter Constitution. Das **Wolframcarbid**, W_2C, besteht aus deutlichen Krystallen von metallischem Aussehen und wird, wie Molybdäncarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Anwendungen.

Wolframstahl (Specialstahl) wird vielfach zu Messern und Werkzeugen verarbeitet, bei denen es auf ausserordentliche Härte ankommt (Schärfen von Stahlmessern). Das reine Wolfram, welches allein von den Hütten im Harz in genügender Menge geliefert werden könnte, ist wegen seines ungemein hohen specifischen Gewichtes, welches demjenigen des Goldes gleichkommt, als Material für kleinkalibrige Projectile in Aussicht genommen worden. Wolfram ist freilich nicht geschmeidig wie das Blei, aber soweit die Geschosse mit einem Stahlmantel umgeben werden, kann ja auch ein sprödes Material als Füllung verwendet werden. Die leicht löslichen Natriumwolframate finden als Flammenschutzmittel bei Ball- und Balletkleidern Verwendung, indem man sie der Stärke zusetzt, mit der man solche Kleider behandelt. Endlich sind die metallisch glänzenden **Wolframbronzen** zu erwähnen, welche wegen ihres schönen Aussehens zum Bronziren benutzt werden; von technischer Bedeutung sind nur die Natriumwolframbronzen, schön krystallisirte, aber complicirt zusammengesetzte gelbe, rothe oder blaue Verbindungen, welche der allgemeinen Formel $Na_x(WO_3)_y$ entsprechen

und durch Reduction der Natriumwolframate auf pyrochemischem Wege (z. B. Glühen im Wasserstoffstrome) erhalten werden.

Geschichtliches. Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern de Luyart isolirt.

Uran.

Zeichen U. Atomgewicht U = 237,8. Specifisches Gewicht 18,7.

Vorkommen. Das Uran ist ein ziemlich seltenes Element, welches am häufigsten als Uranin (Pechblende), seltener als Bröggerit, Cleveït, Nivenit, sowie in zahlreichen hydratischen Zersetzungsproducten der genannten Mineralien vorkommt, auch als Phosphat (Uranit). Zur Darstellung reducirt man Uranchlorür mit Natrium unter Zusatz von Chlornatrium in einem verschraubbaren Eisencylinder.

Eigenschaften. Das Uran ist ein sehr schweres, sehr hartes, aber schmiedbares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens; es läuft an der Luft gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weissgluth schmilzt es; an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grossem Glanze zu Oxyd. In seinen chemischen Beziehungen ist das Uran ausserordentlich merkwürdig durch den Umstand, dass es von allen Elementen dasjenige mit dem höchsten Atomgewicht ist und eine ganz ausserordentlich schwankende Werthigkeit zeigt. Von seinen sehr zahlreichen Verbindungen können wir hier nur wenige anführen.

Uranoxydul. Das Uranoxydul UO_2 ist ein eisengraues oder auch wohl rothbraunes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in ein höheres Uranoxyd, $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$, übergeht und sich mit Säuren zu den Uransalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans oder des Uranoxyduls in den betreffenden Säuren. Die Uransalze sind grün oder grünweiss gefärbt, ihre Auflösungen sind grün und verwandeln sich an der Luft in Uranylsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranhydroxydul $U(OH)_4$, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.

Uranoxyduloxyd. Uranoxyduloxyd U_3O_8 ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung: sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral; derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Die Uranmineralien enthalten aber ausser Uran und Sauerstoff sehr häufig noch eine grosse Zahl anderer, zum Theil sehr seltener Grundstoffe, z. B. Edelerden (Thor) und von gasförmigen Grundstoffen Stickstoff und Helium in unbekannter Bindungsform.

Uranoxyd. Uranoxyd UO_3, durch Erhitzen seines salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelbes Pulver und verwandelt sich in höherer Temperatur unter Austritt von Sauerstoff in Oxyduloxyd. Erwärmt man das

Uranoxyd mit Salpetersäure, so geht es in Uransäure $UO_2(OH)_2$, ein ebenfalls gelbes amorphes Pulver, über.

Uranate.

Uranoxyd und Uranhydroxyd, in welchen Verbindungen das Uran sechswerthig auftritt, haben basischen Charakter gegenüber starken Säuren, sauren gegenüber starken Basen. In den Verbindungen mit Säuren spielt die Atomgruppe UO_2 die Rolle eines zweiwerthigen Metalles oder Radicals; sie wird als Uranyl bezeichnet. Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge von Uranaten. Diese leiten sich nicht von dem normalen Uranylhydroxyde, sondern von einem Anhydrohydroxyde:

$$O<\begin{matrix}UO_2(OH)\\UO_2(OH)\end{matrix}$$

ab.

Ueberuransäure.

Den Salzen der Ueberuransäure liegt nach Melikoff und Pissarjewsky ein Urantetroxyd UO_4 zu Grunde.

Uranylnitrat.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder des Oxydes, am besten aber des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in grossen, grüngelben, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen.

Uranylsulfid. Uransulfat.

Schwefelammonium scheidet aus Uranylsalzen zersetzliches, braunes, stark wasserhaltiges Uranylsulfid UO_2S ab. Uransulfat (schwefelsaures Uranoxydul), $U(SO_4)_2 + 8H_2O$, stellt grüne Krystalle dar. Schwefelsaures Uranyl, Uranylsulfat $\overset{VI}{U}O_2SO_4 + 3H_2O$, durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in citronengelben Nadeln.

Uranchlorür.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von Uran im Chlorgasstrome, von Uranoxydul im Chlorwasserstoffgase, oder endlich durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Oxyd mit Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, zerfliesslich sind und sich in Wasser unter Erhitzung auflösen. Die Lösung verhält sich wie ein Uranoxydulsalz, wird aber beim Kochen zersetzt. Nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxyd.

Urancarbid.

Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Uran ein Carbid U_2C_3 vom specifischen Gewicht 11,28, dünne, durchscheinende Täfelchen, die mit Wasser gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden.

Anwendungen.

Das Uranylnitrat wird in der analytischen Chemie zur Titrirung der Phosphorsäure benutzt.

Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$, wird unter dem Namen Urangelb in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflexe zu färben, in der Glasfabrikation und Glasmalerei angewendet; das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porcellanmalerei gebraucht.

Physiologische Wirkung.

Lösliche Uransalze sind giftig und erzeugen, namentlich wenn sie subcutan eingeführt werden, bereits in kleinen Dosen merkwürdiger Weise die Erscheinungen der Zuckerkrankheit.

Geschichtliches.

Uranverbindungen stellte zuerst Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer dar; lange Zeit hielt man aber das eisengraue Uranoxydul

(Uranyl) für einen Grundstoff. Erst Peligot gelang es, metallisches Uran zu erhalten, zuerst 1841 als grauschwarzes Pulver, dann 1856 in compactem Zustande als glänzendes geschmolzenes Metall.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe.

Das Eisen ist durch den eigenthümlichen Farbenwechsel seiner durch Natronlauge fällbaren Hydroxyde ausgezeichnet (Eisenoxydulsalze fallen grün, Eisenoxydsalze rostbraun, ein Gemisch von beiden schwarz); sehr kleine Mengen von Eisen werden an der Blaufärbung mit Ferrocyankalium oder an der ätherlöslichen Rothfärbung mit Rhodankalium, $KCNS$, erkannt. Eisen wird aus einer mit Königswasser oxydirten Lösung durch überschüssiges Ammoniak, sowie durch viel Natriumacetat nach Art der Thonerde vollständig als Hydroxyd gefällt, während Nickel und Kobalt unter solchen Umständen zweiwerthig bleiben und nach Art des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht fällbar sind. Auch die Unlöslichkeit des Schwefelkobalts und des Schwefelnickels in verdünnten Mineralsäuren gestattet ihre Scheidung vom Eisen; sie sind dann leicht an der Farbe ihrer Hydroxyde (Nickel apfelgrün, Kobalt rosa) zu erkennen, welche in ätzalkalischer Flüssigkeit mit Bromwasser sich schwärzen, indem beide Metalle dreiwerthig werden. Die Scheidung des Kobalts vom Nickel beruht stets darauf, dass man ein unlösliches Salz des dreiwerthigen Kobalts herstellt (das dreiwerthige Nickel ist zur Salzbildung nicht fähig). An Stelle des Kaliumnitrits, $ON-OK$, bedient man sich zu diesem Zwecke weit besser eines organischen Derivates der salpetrigen Säure $O=N-OH$, nämlich des Nitroso-β-naphtols, $C_{10}H_6O=N-OH$; dieses wirkt ganz analog der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze zuerst oxydirend ein und verbindet sich dann mit dem so entstandenen dreiwerthigen Kobalt zu dem Salze $(C_{10}H_6O=N-O)_3Co$, einem purpurrothen Farblack. Um diesen zu erhalten, versetzt man die schwach mineralsaure Lösung des Kobaltsalzes mit dem gleichen Volumen Eisessig und giebt in der Siedehitze eine Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50procentiger Essigsäure hinzu; Kobalt fällt als sehr voluminöser Farblack aus, Nickel bleibt in Lösung. Das Mangan wird in der Alkalischmelze leicht an der Grünfärbung erkannt; sein Chlorür ist vor allen dreiwerthigen Metallchloriden durch Beständigkeit beim Calciniren ausgezeichnet. Von dem Nickel und Kobalt unterscheidet es sich charakteristisch durch die helle Farbe und die Säurelöslichkeit seines Sulfürs MnS, aber die Scheidung des Mangans vom Eisen ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Sie gelingt noch am besten, wenn man die salzsaure, von allen Oxydationsmitteln durch Abdampfen befreite Lösung der Chloride ($MnCl_2$ und $FeCl_3$) siedend unter Luftabschluss bei Gegenwart von viel Salmiak in warmes concentrirtes Ammoniak eingiesst und das abgeschiedene Eisenhydroxyd noch ein- oder zweimal derselben Operation unterwirft; dann findet sich alles Mangan in den Filtraten, aus denen es durch Abdampfen zur Trockne gewonnen wird. Eine empfindliche Reaction auf Mangan ist die Bildung von Uebermangansäure $HMnO_4$ beim Kochen der stark salpetersauren Lösung mit Bleisuperoxyd. Während das Mangan aus alkalischen Lösungen durch Oxydationsmittel (Bromwasser) als Superoxyd abgeschieden wird, geht das Chrom unter solchen Bedingungen als gelbes Chromat in Lösung. So trennt man Chrom von Eisen durch Natronlauge und Bromwasser, fällt nach dem Abfiltriren des Eisenhydroxyds aus dem alkalischen Filtrat etwa vorhandene Thonerde durch

Salmiak und scheidet das Chrom aus essigsaurer Lösung mit Chlorbaryum ab. Man bestimmt also die Chromsäure gerade so wie die Schwefelsäure in Form ihres Baryumsalzes, und bringt sie auch als solches zur Wägung. Die seltenen Metalle Molybdän und Wolfram sind dadurch ausgezeichnet, dass ihre Trioxyde in hydratischer Form sich wie Kieselsäure verhalten, d. h. sich aus wässeriger Lösung nur durch Eindampfen zur staubigen Trockne und längeres Erhitzen abscheiden lassen, einmal abgeschieden aber in Wasser ganz unlöslich sind. Von der Kieselsäure unterscheiden sich solche Abscheidungen dieser seltenen Metalloxyde durch die unter dem Einflusse reducirender Agentien auftretenden Farbenerscheinungen. Für die Abscheidung und Trennung des Urans von den meisten anderen Metallen zieht man aus der Zersetzlichkeit des Uranylsulfids UO_2S Nutzen, welches sich sowohl in Säuren als auch in Ammoniumcarbonat leicht auflöst. Auch die Fluorescenz der Uranylsalze und Urangläser kann zur Erkennung dieses Elementes analytisch von Nutzen sein.

Zinngruppe.

Zinn, Blei, Wismuth, Silber, Kupfer.

Zinn.

Synonyma: Κασσίτερος, kassiteros (griech.); stannum (lat.); diabolus metallorum (alchemistisch); étain (franz.); tin, pewter (engl.).

Zeichen Sn. Atomgewicht Sn = 118,15. Specifisches Gewicht 7,29 bei 13°. Zwei- und vierwerthig.

Vorkommen.

Das Zinn gehört zu den selteneren, werthvolleren Metallen; in Sibirien, Guayana, Bolivia findet man es zusammen mit Gold in gediegenem Zustande (Körner). Es kommt ferner an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, ausserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malacca- und Banka-Zinn).

Gewinnung.

Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Der Zinnstein wird nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung und dergleichen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das in Barren käufliche Zinn ist aber keineswegs immer reines Metall; sicherer ist dies bei ganz dünnem Stanniol der Fall, da durch erhebliche Verunreinigungen die Eigenschaften des Zinns so sehr leiden, dass es sich nicht mehr zu dünner Zinnfolie ausschlagen lässt. Ein absolut chemisch reines, von jeder kleinsten Beimengung freies Zinn scheint aber nach den neuesten Erfahrungen auch keine günstigen metallurgischen Eigenschaften zu haben.

Eigenschaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt krystallinische Textur und kann auch in wohl ausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, dass es beim Biegen ein knirschendes

Geräusch: das **Zinngeschrei**, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist in gewissem Sinne auch sehr dehnbar, man kann es zu dünnen Blättern: der sogenannten **Zinnfolie** oder **Stanniol**, ausschlagen und es ist überhaupt in hohem Grade, namentlich bis auf 100⁰ erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs besonders **ductil**; es lässt sich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 mm dicker Zinndraht reisst schon bei einer Belastung von 24 kg. Zinn schmilzt bereits bei 233⁰, beginnt aber erst bei etwa 1500⁰ sich zu verflüchtigen; beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Metall stets in Krystallen vom specifischen Gewicht 7,29 bei 13⁰; elektrolytisch abgeschiedenes Zinn in Krystallen zeigt ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht (7,00). Ausser in metallischer Form kann aber das Zinn auch als **Metalloid** in Form eines glanzlosen, grauen Pulvers vom specifischen Gewicht 5,8 auftreten; das Moleculargewicht dieses **grauen Zinns**, welches beim Erwärmen wieder in gewöhnliches Zinn übergeht, ist ebenso unbekannt wie dasjenige des Graphits, Siliciums, Germaniums.

Das graue Zinn bildet sich beim Abkühlen von metallischem Zinn auf — 40⁰; in Gegenden mit starker Winterkälte sind daher die sonst so äusserst widerstandsfähigen Zinndächer nicht haltbar. Auch Orgelpfeifen und selbst grosse Blöcke von Bancazinn hat man unter solchen Verhältnissen unter starkem Aufblähen zu Pulver zerfallen sehen.

Chemische Eigenschaften. In seiner Unveränderlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und in seinem ganzen chemischen Verhalten nähert sich das Zinn den Edelmetallen. Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat gelöst. Von Alkalien wird es unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Geschichtliches. Im Alterthume kannte man ein weisses Metall, welches bei den Juden „Bedil“, griechisch *κασσίτερος* (*kassiteros*), lateinisch *stannum* und arabisch *kasdir* hiess, und ein unreines, bleihaltiges Zinn gewesen zu sein scheint. Man hielt aber damals das Blei (*Plumbum nigrum*) und das Zinn (*Plumbum candidum*) nicht genau aus einander; erst Geber kannte das Zinn gut. Die Alchymisten gaben dem Zinn das Zeichen des Jupiters und nannten es wegen seiner Fähigkeit, als Metalloid aufzutreten (spröde Legirungen), auch *Diabolus Metallorum*.

Statistisches. Die Weltproduction an Zinn beträgt jährlich etwa 70 000 Tonnen; das meiste Zinn liefern die Inseln Banca und Biliton, dann folgen Australien,

Cornwall, Bolivia, Sachsen und Oesterreich. Der Preis für 100 kg beträgt 190 bis 198 Mark.

Anwendung.

Das Zinn eignet sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse zu Geräthschaften für die feinere chemische Industrie [Zinnretorten, Zinnkühler, Zinnschlangen für die Darstellung absolut reinen Wassers (S. 141), aromatischer Wässer und ätherischer Oele], aber weniger für die Küche, da einige stickstoffhaltige organische Substanzen (Asparagin, Eiweiss) das Zinn in Lösung bringen und dann Vergiftungserscheinungen veranlassen können. Jedoch ist das Zinn in dieser Hinsicht weniger bedenklich als das sehr giftige Blei, und reines Zinn vom sanitären Standpunkte dem ordinären mit Blei legirten weit vorzuziehen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Zinn als Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens bei der Herstellung von Weissblech. Ausserdem finden eine grosse Zahl von Zinnlegirungen technische Verwendung: Glockenmetall (80 Procent Kupfer, 20 Procent Zinn), Kanonenmetall (90 Procent Kupfer, 10 Procent Zinn), Medaillenbronze (95 Procent Kupfer, 4 Procent Zinn, 1 Procent Zink). Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuenbronze. Britanniametall ist gewöhnlich eine Legirung von Kupfer (0 bis 3 Procent Cu), Zinn (90 bis 92 Procent Sn) und Antimon (8 bis 9 Procent Sb). Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei. Der Spiegelbelag ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber.

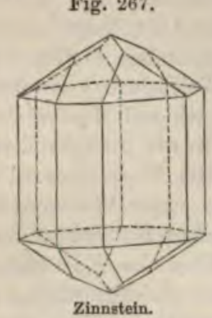
Zinnlegirungen.

Zinnoxydul.

Zinnoxydul, $SnO = 134{,}03$, durch Erwärmen von Zinnmonohydroxyd mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnoxyd verbrennt. Dieses Zinnoxyd (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid), $SnO_2 = 149{,}91$, kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinndioxyd darstellt. Dasselbe bildet theils wohl ausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe (Figur 267), theils derbe, ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Zinnoxyd.

Fig. 267.



Zinnstein.

Das durch Glühen von Zinn an der Luft dargestellte Zinndioxyd ist ein weisses, amorphes Pulver vom specifischen Gewicht 6,71, welches sich beim Glühen im Chlorwasserstoffstrome in kleine, quadratische Krystalle verwandelt, welche dem Rutil isomorph sind. In rhombischen, dem Brookit isomorphen Krystallen erhält man es, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet werden; durch sehr starkes Erhitzen mit Phosphorsalz erhält man endlich eine Krystallform, welche dem Anatas isomorph ist. Zinndioxyd ist also isotrimorph mit Titantrioxyd. Das Zinndioxyd ist unschmelzbar, verwandelt sich aber beim Schmel[...] Hydroxyden der Alkalien in lösliche zinnsaure Salze. [...] Zinndioxyd weiss und undurchsichtig (Milchglas u[...]

Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natrium als weissen Niederschlag, der mit Säuren Zinnoxydulsalze liefert.

Zinnhydroxyd (Zinnsäure) $Sn(OH)_4$ entsteht, wenn metallisches Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure behandelt wird, als weisses, in Salpetersäure vollkommen unlösliches Pulver, welches sich bei 100° und schon im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in Metazinnsäure, $SnO(OH)_2$, verwandelt. Von concentrirter Salzsäure wird die normale Zinnsäure in eine Verbindung verwandelt, welche in Wasser, nicht aber in Salzsäure löslich ist. Eine colloidale Zinnsäure entspricht in Darstellung und Verhalten ganz der löslichen Kieselsäure, gelatinirt aber noch viel leichter als diese. Die Lösungen der zinnsauren Alkalisalze (Stannate) reagiren alkalisch.

Zinnsäure.

Metazinnsäure.

Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat) $K_2SnO_3 + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Kalilauge, sowie beim Zusammenschmelzen von Zinnoxyd und Aetzkali und Verdampfen der wässerigen Lösung im luftleeren Raume in farblosen, monoklinen oder hexagonalen Krystallen erhalten.

Zinnsaures Kalium.

Zinnsaures Natrium (Natriumstannat, Präparirsalz, Grundirsalz) $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ wird im Grossen durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Chilisalpeter dargestellt; beim Verdampfen der Lösung kommt das in heissem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Salz heraus; in der Kälte lässt sich das Salz auch in langen Prismen mit 10 Molecülen Krystallwasser erhalten, welche an der Luft leicht verwittern.

Zinnsaures Natrium.

Mit Salpetersäure bilden die Oxyde und Hydroxyde des Zinns keine Verbindungen. Das Zinnsulfür SnS erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse vom specifischem Gewicht 4,97. Es ist an sich in Schwefelalkalien ebenso unlöslich, wie die meisten anderen Monometallsulfide; Alkalipolysulfide führen es aber in das lösliche Zinnsulfid über.

Zinnsulfür.

Zinnsulfid SnS_2 entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer sauren Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden, goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rothgluth erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold.

Zinnsulfid.

Musivgold.

Mit basischen Schwefelmetallen vereinigt sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten. Der Zinnkies, ein meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, ist ein solches Sulfostannat, nämlich eine Verbindung des Zinnsulfids mit

Sulfostannate.

Schwefelkupfer und Schwefeleisen. **Natriumsulfostannat** Na_2SnS_3 krystallisirt mit 2 Molecülen Krystallwasser in farblosen Octaëdern.

Stannosulfat.

Schwefelsaures Zinnoxydul $SnSO_4$ entsteht beim Erwärmen von Zinn mit Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen körnigen Krystallen aus.

Zinnchlorür.

Durch Entwässern von käuflichem Zinnsalz und Destillation des geschmolzenen Rückstandes aus einer mit Lehm beschlagenen, schwer schmelzbaren Retorte erhält man **Zinnchlorür** $SnCl_2$ als weisse, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 250° und dem Siedepunkt 610°, deren Dampfdichte mit der einfachen Formel $SnCl_2$ übereinstimmt. Dasselbe Chlorür bildet sich beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase.

Das Zinnchlorür löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung und bildet verschiedene Hydrate, von denen das **Zinnsalz**, $SnCl_2 + 2H_2O$, am leichtesten krystallisirt. Man stellt das Zinnsalz durch Lösen von Zinn in warmer concentrirter Salzsäure im Grossen her; es bildet wasserhelle, monokline Säulen oder Tafeln, ist in Wasser sehr leicht (100 g kaltes Wasser lösen 270 g Zinnsalz), auch in Alkohol leicht löslich, und bildet mit anderen Chlormetallen zahlreiche Doppelsalze.

Da das Zinnchlorür aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, so muss man es in luftfreiem Wasser lösen; auch dann trübt sich die Lösung an der Luft sehr leicht, wird aber durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beständiger. Sie ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so z. B. werden Silber und Quecksilber aus ihren Salzen durch Zinnchlorürlösung reducirt.

Zinnchlorid.

Zinnfolie, in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu **Zinntetrachlorid** (Zinnchlorid) $SnCl_4$. Auch durch Destillation von Zinnfeile mit Quecksilberchlorid wird dieses flüssige Tetrachlorid erhalten:

$$Sn + 2HgCl_2 = SnCl_4 + 2Hg .$$

Zur Darstellung des Zinnchlorids bedient man sich nach **Lorenz** des in Figur 268 abgebildeten Apparates. Das Rohr *A* von 6 cm Weite und 100 cm Höhe wird bis *a* mit trockenen Zinngranalien gefüllt, eine kleine Menge fertiges Zinnchlorid (bis *b*) zugegeben und nun mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Wenn alles Zinn in Chlorid umgewandelt ist, rectificirt man aus einem Fractionskolben, der etwas Stanniol enthält.

Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 Volumgewicht, welche früher nach ihrem Entdecker *Spiritus fumans Libavii* genannt wurde. Das Zinnchlorid siedet bereits bei 114°, also trotz seines höheren Moleculargewichtes ganz erheblich niedriger als das Zinnchlorür und ist leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff).

Zinnchlorid bildet eine sehr grosse Zahl von Verbindungen. Bei der Einwirkung von Wasser, welche unter starker Erhitzung und Contraction

bildet sich eine ganze Reihe von Hydraten; mit Salzsäure erhält mit 6 Molecülen Wasser in bei 28° schmelzenden Blättern kry-
ıde Zinnchloridchlorwasserstoffsäure H_2SnCl_6, deren Ammo-
$(NH_4)_2SnCl_6$ unter dem Namen Pinksalz im Handel ist. Auch
ıstoffsesquioxyd, den Chloriden des Phos-
ł des Schwefels, sowie mit Blausäure bildet
tetrachlorid krystallisirte Verbindungen.

Brom und Jod vereinigt sich das Zinn
ıdungen, die den Chlorverbindungen dieses
analog sind; mit Fluor zu Zinnfluorid
elches ähnlich dem Fluorsilicium Zinn-
talle liefert, welche den Kieselfluormetallen
nal zusammengesetzt, damit isomorph und
hem Krystallwassergehalte sind.



Fig. 268.

Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorid.

Zinnfluorstrontium.

ınfluorstrontium $SrSnF_6 + 2H_2O$
irt in denselben Formen wie Kieselfluor-
ı, $SrSiF_6 + 2H_2O$.

ı erhält die Zinnfluormetalle durch Behand-
zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Anwendungen der Zinnverbindungen.

bedeutendste technische Verwendung findet
nsalz $SnCl_2 + 2H_2O$ zu Reductions-
namentlich in der Farbendruckerei zum
d. h. zur Erzeugung farbloser Muster auf
Grunde durch Aufdruck eines den Farb-
törenden Reductionsmittels. Aber auch in
nischen Präparatenkunde spielt das Zinn-
ıamentlich zur Reduction von Nitroverbin-
und von Azoverbindungen eine wichtige
Die löslichen Verbindungen des vierwer-
nns (Zinnchlorid, Pinksalz, Präparir- oder
ılz) dienen ebenfalls in der Färberei, aber
n ganz anderen Zwecke, nämlich zur
g eines Zinnhydroxydniederschlages, auf
sich dann die Beizenfarbstoffe (z. B. Ali-
Form schön gefärbter unlöslicher Zinn-
iren. Das Musivgold findet Verwendung
ıziren.

Blei.

ıma: Plumbum (lat.); Plomb (franz.); Lead (engl.).

:hen Pb. Atomgewicht Pb = 205,36. Speci-
ewicht 11,4. Zwei- und vierwerthig.

Vorkommen.

Blei ist ein sehr häufig vorkommendes Element, aber nur
ısweise findet es sich hier und da, z. B. als Begleiter des Goldes,
genen Zustande. Zur technischen Gewinnung des Bleies geht
ist vom Bleiglanz PbS aus, der in verschiedener Weise ver-
werden kann. Die hüttenmännischen Processe beruhen vor-
ı auf folgenden Reactionen.

Blei-gewinnung.

1. Schwefelblei mit metallischem Eisen liefert metallisches Blei neben Schwefeleisen:

$$PbS + Fe = Pb + FeS .$$

2. Schwefelblei geht beim Erhitzen unter Luftzutritt (Rösten) in Bleioxyd (und Bleisulfat) über:

$$2\,PbS + 3\,O_2 = 2\,PbO + 2\,SO_2 .$$

3. Bleioxyd (Bleiglätte) lässt sich sehr leicht durch Kohle, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Bleiglanz in metallisches Blei verwandeln:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2 .$$

Der letztere Process ist ganz besonders interessant, weil er ein Beispiel für den verhältnismässig seltenen Vorgang darbietet, dass sich durch Einwirkung zweier Verbindungen auf einander ein chemischer Grundstoff im freien Zustande bildet.

Das Rohblei (Werkblei) ist sehr unrein. Arsen, Antimon, Zinn scheiden sich beim oxydirenden Schmelzen des Rohbleies rasch als Bleiarseniat, -antimoniat, -stannat ab. Der Bleiglanz ist aber auch nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reducirte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens construirten Herden: sogenannten **Treibherden**, unter beständigem Luftzutritt schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reducirt und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes **Frischblei**, erhalten. Sinkt der Gehalt des Rohbleies (Werkblei) an Edelmetallen unter einen bestimmten Procentsatz (etwa 0,1 Procent), so ist der Treibprocess nicht mehr lohnend; man reichert dann erst das Blei nach anderen Methoden an. Der interessante Process von **Pattinson** beruhte auf dem Principe, dass aus verdünnten Lösungen beim langsamen Abkühlen unter den Schmelzpunkt des Lösungsmittels Krystalle des reinen Lösungsmittels erhalten werden können; man erhielt geschmolzenes Werkblei lange Zeit auf seinem Schmelzpunkt und schöpfte dabei mit siebartigen eisernen Löffeln die sich ausscheidenden Bleikrystalle heraus; man erhielt durch mehrmalige Wiederholung dieses Krystallisationsprocesses ein höher schmelzendes reines Blei (Weichblei), während sich in den Mutterlaugen die werthvollen Verunreinigungen (Antimon, Wismuth, Silber, Gold) anreicherten. Dieses Pattinsoniren ist aber wieder aufgegeben worden, weil der von **Karsten** 1842 entdeckte, durch **Parkes** 1850 eingeführte Zinkprocess sich vortheilhafter erweist. Dieser beruht auf der Thatsache, dass sich Blei und Zink beim Zusammenschmelzen nicht legiren (das Blei nimmt nur 1,6 Procent Zink, das Zink 1,2 Procent Blei auf). Durch Ausziehen mit Zink gelingt es daher, die werthvollen Verunreinigungen dem geschmolzenen Blei zu entziehen; durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf wird dann das in dem Blei gelöste Zink als Oxyd entfernt.

Treib-process. Pattinson-process. Parkes-process.

Reindarstellung.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduction von Bleicarbonat mit Cyankalium.

Zur Darstellung ganz **reinen Bleies** schmilzt man in einem unglasirten Porcellantiegel 20 g reines Cyankalium und trägt in kleinen Por-

tionen allmählich 50 g getrocknetes kohlensaures Blei in die geschmolzene Masse ein; unter stürmischer Gasentwickelung und Bildung von Kaliumcyanat sammelt sich das Blei am Boden des Tiegels an; nach beendeter Reaction wird der ganze Tiegelinhalt auf eine Eisenplatte oder in einen Tiegel von Eisen ausgegossen. Die Ausbeute beträgt 34 g. Waren die angewandten Reagentien rein, so zeigt das Blei eine convexe Oberfläche, wie Quecksilber; dies ist aber nicht der Fall, wenn ihm noch Oxyd oder Schwefelmetall beigemengt ist.

Physikalische Eigenschaften. Das Blei ist ein auf frischen Schnittflächen bläulichweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend und sehr dehnbar. Das Blei lässt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es lässt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Ductilität und Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 mm dicker Bleidraht reisst schon bei einer Belastung von 9 kg. Es ist leicht schmelzbar; schmilzt schon bei 335° und verdampft in der Weissglühhitze. Es kann in Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Chemische Eigenschaften. Das Blei läuft an der Luft, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch und verwandelt sich in Bleiglätte.

Verhalten zu Luft und Wasser. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und im Wasser bei Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft zu Bleicarbonat, welches als Dicarbonat in Lösung gehen kann. Ein Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, darf daher nicht durch Bleiröhren geleitet werden, ebenso wenig kohlensäurehaltige Getränke. Das gewöhnliche Trinkwasser enthält, wenn es kalkhaltigem Boden entstammt, keine freie Kohlensäure, sondern nur das auf Blei wirkungslose Calciumdicarbonat (S. 555), und kann daher ohne Bedenken durch Bleiröhren den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Aber bleihaltige Syphonköpfe geben mitunter zu Vergiftungen Veranlassung.

Verhalten zu organischen Säuren. Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Theil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefässen, in Bleilegirungen oder in Gefässen mit schlechten Bleiglasuren aufbewahrt werden.

Auch in fetten und ätherischen Oelen ist das Blei ganz erheblich löslich, verharztes Terpentinöl nimmt z. B. in 14 Tagen gegen 2 Procent Blei auf. Daher ist es wichtig, dass Weissblech für Conservebüchsen mit bleifreiem Zinn hergestellt wird.

Verwendung.

Ein erheblicher Theil des gewonnenen Bleies wird zu Bleiverbindungen (Bleiweiss, Bleiacetat, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleichromat) weiter verarbeitet; die Hauptmasse findet aber als solches oder in Form von Legirungen Verwendung. Das Weichblei dient namentlich für Wasserleitungsröhren. Im Gegensatz zu dem reinen Blei sind antimonhaltige Bleisorten viel weniger weich (Hartblei); das Letternmetall, welches beim Buchdruck ganz besonders stark mechanisch beansprucht wird, ist eine Legirung von 60 Procent Blei mit 25 Procent Antimon und 15 Procent Zinn; auch die zum Löthen dienenden Legirungen (Loth, Schnellloth) bestehen meist aus Blei und Zinn. Flintenschrot ist ein Blei mit einem Gehalt von 0,2 bis 0,3 Procent Arsen.

Legirungen.

Physiologische Wirkung.

Das Blei wird auch aus unlöslichen Verbindungen von dem Organismus leicht resorbirt und ist bei seiner vielfachen technischen und häuslichen Verwendung das schlimmste aller Industriegifte; etwa 12 Procent aller Vergiftungen überhaupt sind Bleivergiftungen. Die tödtliche Dosis liegt sehr hoch, da die Wirkungen der Bleisalze langsam eintreten und erst sehr allmählich zum Tode führen (*Poudres de succession*). Die chronische Bleivergiftung tritt in der Form der Bleicholik auf (bei Bleilöthern, Wasserrohrarbeitern, Anstreichern, Schriftsetzern und vielen anderen). Die besten Gegenmittel sind Opium und Jodalkalien.

Statistisches.

Die Weltproduction an Blei betrug 1891	480 000 Tonnen
Davon lieferten die Vereinigten Staaten	186 400 "
" " Spanien	163 800 "
" " Deutschland	98 200 "

Der Preis des Bleies ist in den letzten Jahrzehnten erheblich gesunken und beträgt jetzt etwa 25 Mark für 100 kg.

Bleisuboxyd.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Bleisuboxyd, $Pb_2O = 426,60$, bedingt zu sein. Man erhält dieses Suboxyd als sammetschwarzes, beim Erwärmen an der Luft leicht zu Bleioxyd verglimmendes Pulver durch Erhitzen von Bleioxalat auf 300° unter Luftabschluss. Reines Bleioxyd, $PbO = 221,24$, erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Bleies. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmässig bereitet und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) und Massicot in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes, bei dem Frischprocess erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlensauren Salzes gewonnen wird. Reines Bleioxyd kommt in zwei Modificationen vor und stellt ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth färbt, in der Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weissglühhitze, jedoch nicht so

Bleioxyd.

Bleiglätte und Massicot.

leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich; in Salpetersäure und Essigsäure löst es sich dagegen leicht. **Bleisuperoxyd**, $PbO_2 = 237{,}12$, findet sich als **Schwerbleierz** in rhomboëdrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. In compacten, braunschwarzen Massen gewinnt man es, indem man durch eine Auflösung von salpetersaurem Blei den Strom leitet, wobei es sich an der Anode abscheidet. Es wird auch gebildet, wenn man mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Batterie von zwei Elementen elektrolysirt und eine Bleiplatte als Anode benutzt. Durch Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Bleihydroxydlösung, durch Zersetzen von bleisaurem Kalk Ca_2PbO_4 mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure erhält man das Bleisuperoxyd als schweres, dunkelbraunes Pulver, welches meist in Pastenform in den Handel kommt. Bleisuperoxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel (vgl. S. 260); in Salpetersäure ist es ganz unlöslich, geht aber beim Zutropfen von Nitritlösung sehr leicht als Bleinitrat in Lösung:

Bleisuperoxyd.

$$PbO_2 + HNO_2 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O\,.$$

Beim gelinden Erhitzen geht das Bleisuperoxyd in gelbes Bleioxyd über. Schwefel, mit trockenem Bleisuperoxyd zusammengerieben, entzündet sich.

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat $Pb(OH)_2$ erhält man als weissen flockigen Niederschlag durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder Natronlauge. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Es ist eine Base und liefert mit Säuren Bleisalze; aber auch mit Alkalien verbindet es sich und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ.

Bleioxydhydrat.

Die salzartigen Verbindungen, die durch Ersatz des Wasserstoffs im Bleihydroxyd durch Metalle entstehen, nennt man **Plumbite**. Das **Calciumplumbit**, also eine Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd, findet sich als **Plumbocalcit**. Man erhält sie künstlich in kleinen, nadelförmigen Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser. Der **Bleioxydkalk** schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem der in diesen thierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet.

Plumbite.

Plumbocalcit.

Das Bleidioxyd PbO_2 entspricht in der Zusammensetzung dem Siliciumdioxyd und Zinndioxyd; seine in freiem Zustande wenig beständigen Hydroxyde, die **Orthobleisäure** $Pb(OH)_4$ und die **Metableisäure** $PbO(OH)_2$ haben daher ausgesprochen saure Eigenschaften und bilden glühbeständige Salze mit Alkalien und Erdalkalien, die in der Zusammensetzung den Ortho- und Metasilicaten analog sind. Durch Erhitzen von Bleiglätte mit Calciumcarbonat unter Luftzutritt stellt

Bleisäure.

Bleisaurer Kalk.

man technisch das Calciumorthoplumbat oder den bleisauren Kalk Ca_2PbO_4 dar, der ein gelblichrothes Pulver bildet, welches durch verdünnte Säuren sofort unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zerlegt wird. Setzt man dem Bleioxyd beim Erhitzen unter Luftzutritt keine andere Base zu, so bildet sich das Bleimetaplumbat $PbPbO_3$ und das Bleiorthoplumbat Pb_2PbO_4 von der empirischen Zusammensetzung eines Bleisesquioxyds Pb_2O_3 und eines Bleitetroxyds Pb_3O_4. Namentlich das letztere, das Bleiorthoplumbat $Pb_3O_4 = 679,60$, lässt sich leicht rein erhalten und kommt als Mennige in den Handel. Die Reinmennige ist ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver, und kann aus geschmolzenem Salpeter in doppelbrechenden Prismen krystallisirt erhalten werden.

Mennige.

Bleinitrat.

Das Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ bildet grosse, milchweisse, octaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Bleioxyd zerlegt (vgl. S. 188). Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Schwefelblei.

Schwefelblei PbS stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz dar, der entweder derbe metallglänzende Massen, oder sehr schöne, wohl ausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modification durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, aber durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothgluth, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich grossentheils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei; es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl durch das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und Schwefeldioxyd umgesetzt wird. Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetriebe (vgl. oben). Durch concentrirte Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Blei oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen, sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff (S. 281).

Selenblei.

Selenblei $PbSe$ findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in bleigrauen, dem körnigen Bleiglanze sehr ähnlichen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des tesseralen Systems. Es enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt und kommt namentlich bei Clausthal im Harze vor. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Bleisulfat.

Bleisulfat $PbSO_4$ findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol, in Rectanguläroctaëdern des rhombischen Systems krystallisirt. In

Gestalt eines schweren, weissen, pulverförmigen Niederschlages erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen.

Es ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Säuren wenig, wird aber von concentrirter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst. Daher enthält die in Bleikesseln concentrirte Schwefelsäure Bleisulfat, welches daraus durch Wasser zum Theil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefeldioxyd. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle, auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reducirt werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung:

$$PbSO_4 + 2\,NaCl + Zn = Na_2SO_4 + ZnCl_2 + Pb.$$

Bleidichlorid.

Das Bleidichlorid (Chlorblei) $PbCl_2$ scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure oder mit Kochsalzlösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus und findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte bildet kleine, weisse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die noch unter der Glühhitze schmelzen und beim Erkalten zu einer weissen, hornartigen Masse erstarren (Hornblei). Es löst sich bei Zimmertemperatur in 110 Theilen Wasser, leichter in heissem. Durch Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure wird es aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; aber in ganz starker Salzsäure ist es wieder ziemlich leicht löslich (in 30 Theilen rauchender Salzsäure). Dies deutet auf die Bildung einer Plumbochlorwasserstoffsäure H_2PbCl_4 hin, deren Rubidiumsalz Rb_2PbCl_4 sich beim Schmelzen von Rubidiumbleichlorid Rb_2PbCl_6 (siehe unten) unter Chlorentwickelung als strahlig weisse Krystallmasse bildet, aus welcher man durch Auskochen mit Wasser und Fällen des in Lösung gegangenen Bleies mit Schwefelwasserstoff leicht reines Chlorrubidium darstellen kann. Basische Bleichloride sind der bei Churchhill in Somersetshire vorkommende Mandipit und das durch Glühen von Mennige mit Salmiak erhaltene Casseler Gelb.

Plumbochlorwasserstoffsäure.

Bleitetrachlorid.

Trägt man Bleitetrachloridchlorammonium $(NH_4)_2PbCl_6$ in concentrirte Schwefelsäure ein, so scheidet sich Bleitetrachlorid $PbCl_4$ als ein äusserst schweres, selbst in concentrirter Schwefelsäure sofort untersinkendes Oel ab. Bleitetrachlorid hat das specifische Gewicht 3,18, erstarrt bei — 15° und ist leicht flüchtig, aber unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar, da es bei 105° unter Explosion zerfällt. Mit viel Wasser zersetzt sich das Bleitetrachlorid unter Abscheidung von Bleisuperoxyd:

$$PbCl_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 4\,HCl\,;$$

in concentrirter Salzsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe unter Bildung der Plumbichlorwasserstoffsäure, H_2PbCl_6.

Plumbichlorwasserstoffsäure.

Eine Lösung dieser Säure erhält man leicht, indem man 50 g gewöhnliches Chlorblei in 900 ccm rauchender Salzsäure suspendirt und Chlorgas bis zur Lösung einleitet. Die Salze dieser Säure sind in Krystallform und Zusammensetzung analog denen der Platinchlorwasserstoffsäure; besonders charakteristisch ist das sehr schwer lösliche Rubidiumsalz Rb_2PbCl_6 und das bereits oben als Ausgangsmaterial für Bleitetrachlorid erwähnte Ammoniumsalz $(NH_4)_2PbCl_6$. Diese Salze fallen direct als gelbe feinkrystallinische Pulver beim Zusammengeben von Plumbichlorwasserstoffsäure mit Chlorrubidium oder Chlorammonium in wässeriger Lösung; Ammoniak spaltet sie unter Abscheidung von braunem Bleidioxyd. Da das entsprechende Kaliumsalz sehr unbeständig ist, so eignet sich die Fällung mit Plumbichlorwasserstoffsäure zur Reindarstellung von Rubidiumsalzen.

Jodblei.

Jodblei PbJ_2 erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Jodkalium. Es stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwickelung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, löst sich aber in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Phosphorsaures Blei.

Orthophosphorsaures Blei $Pb_3(PO_4)_2$ erhält man durch Fällung von essigsaurem Blei mit Natriumphosphat in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlages. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei $Pb_2P_2O_7$, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt. Auch Doppelsalze von der Constitution des Apatits (S. 553) bildet das Blei. Der Pyromorphit $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ist ein Chlorapatit, in dem das Calcium durch zweiwerthiges Blei ersetzt ist; Mimetesit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ und Vanadinit $Pb_5(VO_4)_3Cl$ sind die entsprechenden Arseniate und Vanadate. Alle drei Mineralien sind dem Apatit isomorph.

Bleicarbonat. Weissbleierz.

Bleicarbonat $PbCO_3$ findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weissbleierz. Dasselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen; es kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Ammonium erhalten, stellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Kohlensaures Kalium oder Natrium fällen aus Bleilösungen basische Carbonate, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Concentration der Lösungen eine wechselnde ist. Ein derartiges basisches Salz ist das Bleiweiss.

Bleiweiss.

Bleizucker.

Ein organisches Bleisalz, welches im Grossen durch Auflösen von gemahlener Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt wird, ist der in monoklinen Krystallen von widerlich süssem Geschmacke krystallisirende Bleizucker (Bleiacetat), $(CH_3COO)_2Pb + 3H_2O$.

Kieselsaures Blei. Kieselsaures Blei. Bleisilicat. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kieselsaure Blei ist der Hauptbestandtheil der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren. Es ist wichtig, dass diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgiebt, oder nur höchst geringe und als schädlich kaum in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig, und dadurch für die Gesundheit der Geniessenden nachtheilig.

Chromsaures Blei. Rothbleierz. Bleichromat $PbCrO_4$ ist als Rothbleierz eines der seltensten Bleierze und stellt als solches entweder sehr schön gelbrothe Krystalle des klinorhombischen Systems (Sibirien) oder derbe körnige Massen dar.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit Dichromat dargestellt, ist es ein schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Geschmolzenes chromsaures Blei findet zur Analyse organischer Körper (zur Elementaranalyse) Anwendung. Auch ein basisch-chromsaures Blei (Chromroth, Chromzinnober), $CrO_4Pb + PbO$, findet als Malerfarbe Anwendung. Chromroth.

Molybdänsaures Blei. Gelbbleierz. Molybdänsaures Blei findet sich in der Natur als Gelbbleierz, $PbMoO_4$, in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlichgelben, derben Massen.

Anwendung der Bleipräparate. Bleioxyd dient zur Darstellung der Bleigläser (Krystallglas, Flintglas, Strass, vgl. S. 555), sowie leider auch allgemein zum Glasiren der Töpferwaaren. Seine Salze mit organischen Säuren dienen in der Medicin (Bleiessig, Bleipflaster), auch spielt das Bleioxyd eine wichtige Rolle bei der Darstellung von schnell trocknendem Firnis aus Leinöl. Ganz verwerflich ist die immer noch gelegentlich vorkommende Verwendung des Bleioxyds als Haarfärbemittel. Eine andere Gruppe von Bleiverbindungen (Mennige, Chromgelb, Chromroth, Bleiweiss) dient zu Anstrichfarben; das Bleiweiss wird freilich für diese Zwecke mehr und mehr durch Pergamentweiss (S. 544), Zinkweiss (S. 566) und namentlich durch Lithopone (S. 567) verdrängt, da seine Giftigkeit und noch mehr das Vergilben an der Luft (Bildung von Schwefelblei) lästig fällt. Bleisuperoxyd und Calciumplumbat finden in der Theerfarbenindustrie eine immer steigende Verwendung als Oxydationsmittel für Leukobasen, sowie in trockenem Zustande in der Zündwaarentechnik für brisante Mischungen.

Theorie der Bleisammler (Accumulatoren).

Umkehrbare galvanische Zellen. In allen galvanischen Zellen, welche arbeiten, d. h. elektrischen Strom liefern, findet ein chemischer Umsatz statt, der die Quelle der auftretenden elektrischen Energie ist. Nach einer bestimmten Arbeitszeit erschöpfen sich daher solche Zellen und liefern keinen Strom mehr. In neuerer Zeit haben

nun die umkehrbaren galvanischen Zellen eine besondere Bedeutung erlangt; es sind das Zellen, welche, nachdem sie erschöpft sind, wieder mit Elektricität geladen werden können. Man schickt einen Strom in umgekehrter Richtung und unter etwas grösserem Drucke (höherer Spannung) in die Zelle hinein, als der von der Zelle gelieferte Strom besass; dadurch wird in der Zelle chemische Arbeit geleistet und der chemische Umsatz wieder rückgängig gemacht. Nach dem Laden befindet sich daher die Zelle wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und kann aufs Neue Strom liefern. Die praktische Bedeutung solcher umkehrbaren Zellen besteht also darin, dass man in ihnen elektrische Energie aufspeichern und jeder Zeit nach Bedarf entnehmen kann; sie bedeuten für die elektrischen Betriebe das, was für die Leuchtgasindustrie der Gasbehälter ist, in dem man eine gewisse Quantität Leuchtgas unter constantem Drucke vorräthig hält. Umkehrbare galvanische Zellen, welche beim Aufbewahren und beim Gebrauche haltbar sind, keinen zu grossen Elektricitätsverlust verursachen und daher den praktischen Bedürfnissen entsprechen, nennt man Sammler (Accumulatoren) oder, da in ihnen immer das Blei eine besondere Rolle spielt, Bleisammler. Bleisammler werden nach sehr verschiedenartigen Methoden hergestellt, die aber alle auf folgendes Princip hinauskommen. In ein mit reiner verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,15 bis 1,20 gefülltes Gefäss tauchen zwei Elektroden, von denen die eine aus porösem Bleimetall, die andere aus porösem Bleisuperoxyd besteht. Ein so beschaffenes Secundärelement ist arbeitsfähig; während es Strom liefert, verwandelt sich sowohl das poröse Blei als auch das poröse Bleisuperoxyd in Bleisulfat; sowohl die graue als auch die dunkelbraune Elektrodenplatte wird weiss, indem gleichzeitig durch die Bildung des Sulfats eine grosse Menge Schwefelsäure verbraucht wird, was man an dem Sinken des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit erkennt. Beim Laden der Bleisammler steigt dieses specifische Gewicht wieder auf die ursprüngliche Höhe, indem gleichzeitig die Kathode sich wieder in graues, metallisches Blei, die Anode in dunkelbraunes Bleisuperoxyd verwandelt. In der Praxis ist es übrigens zweckmässig, die Entladung nicht so weit zu treiben, bis das braune Bleisuperoxyd ganz verschwindet; man hat vielmehr immer darauf zu halten, dass diese Platten dunkelbraun und die anderen hellgrau aussehen.

Chemismus der Bleisammler.

Wismuth.

Synonyma: Marcasit, Bisemutum, Plumbum cinereum (veraltet); Bismuth (engl.).

Zeichen Bi. Atomgewicht Bi = 206,54. Specifisches Gewicht 9,8.

Vorkommen.

Wismuth gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge, namentlich bei Schneeberg und Annaberg (Sachsen). Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth kommt es vor, seltener als Oxyd. Die Gewinnung des Wismuths besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gestein oder der Gangart. Bei der Verarbeitung der Zinnerze und der Kobalterze, sowie bei der Raffination des Silbers wird Wismuth als Nebenproduct gewonnen. Das käufliche [illegible] hält noch Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Eisen, Ant[illegible] Kobalt, Schwefel, Selen, Tellur. Man reinigt [illegible]

Schmelzen mit wenig Salpeter, besser mit etwas Cyankalium (7 Procent) unter Zusatz von Schwefel (2 Procent), oder durch Schmelzen mit Soda unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat. Ganz reines Wismuth erhält man durch Erhitzen seines unlöslichen Oxalates oder durch Kochen einer mit Glycerin hergestellten ätzalkalischen Wismuthlösung mit Zucker und Einschmelzen des mit einprocentiger Schwefelsäure ausgewaschenen Metallschwammes.

Eigenschaften.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stich ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanze und grossblätterig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen), in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboëdrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im regulären Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Es ist dem Antimon und Arsen isomorph. Es besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und lässt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt bereits bei 268 bis 270° und lässt sich im Wasserstoffstrome destilliren (Siedepunkt 1600°). Den elektrischen Strom leitet es, wie die wahren Metalle, um so besser, je niedriger die Temperatur ist. Unter dem Einflusse magnetischer Kraftlinien nimmt der Leitungswiderstand des Wismuths sehr stark zu, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Chemische Eigenschaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismuth nicht, auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulichweisser Flamme, während sich Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Es zersetzt das Wasser erst in der Weissglühhitze. Von concentrirter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grossem Glanze zu Chlorwismuth.

Legirungen des Wismuths.

Die Legirungen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Aus diesen drei Metallen besteht das Rose'sche Metall und das Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Clichés von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Injiciren anatomischer Präparate.

Eutektische Metalllegirungen.

Als eutektische Legirung bezeichnet man dasjenige Gemisch mehrerer Metalle, welches von allen möglichen Legirungen den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Beim Zinn, Blei und Wismuth ist das bei 94° schmelzende Rose'sche Metall, welches man durch Zusammenschmelzen von 100 g Zinn, 100 g Blei und 200 g Wismuth erhält, die eutektische Legirung. Eine andere, aus vier verschiedenen Metallen bestehende eutektische Legirung, welche schon bei $60\frac{1}{2}$° schmilzt, ist von Wood angegeben: sie besteht aus 400 g Wismuth, 200 g Blei, 100 g Zinn und 100 g Cadmium.

Geschichtliches.

Das Wismuth wird schon von Basilius Valentinus erwähnt und wegen seiner Sprödigkeit als ein Halbmetall oder ein „Bastard des Zinns“ bezeichnet. Pott hat es 1739 näher studirt, aber die hüttenmännische Ge-

winnung des Wismuths hat erst in diesem Jahrhundert begonnen. Von der Gesammtproduction, die jährlich etwa 25 000 kg beträgt, wird bei weitem die Hauptmenge (etwa 22 000 kg) in Sachsen gewonnen; der Werth des Wismuths beträgt etwa 15 Mark für 1 kg. Der Name soll nach Wibel von der „Muthung" auf dem Schneeberger Bergreviere „Wiesen" herkommen.

Wismuthoxydul.

Wismuthoxydul, $BiO = 222,42$, erhält man als grauschwarzes, leicht oxydirbares Pulver beim Eintragen eines Gemisches von Wismuthchlorid und Zinnchlorürlösung in überschüssige Kalilauge [1]). Wismuthoxyd (Wismuthsesquioxyd), $Bi_2O_3 = 460,72$, erhält man durch längeres Schmelzen des Metalles an der Luft, oder durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuths; es findet sich im Mineralreiche als Wismuthocker oder Wismuthblüthe in derben erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismuth begleitend. Wismuthoxyd ist ein schweres, gelbes, schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen; so löst es, ähnlich dem Bleioxyd, die Chamottemasse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reducirt.

Wismuthoxyd.

Wismuthpentoxyd.

Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 bildet sich beim Erwärmen der Wismuthsäure auf 120° als ein in Wasser unlösliches, braunrothes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen auf 225° unter Sauerstoffentwickelung sich in braunes Wismuthdioxyd BiO_2 verwandelt. Auch durch concentrirte Säuren wird es zersetzt und unter Entwickelung von Sauerstoff in ein Wismuthsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Wismuthdioxyd.

Wismuthhydroxyd.

Wismuthhydroxyd $Bi(OH)_3$ fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung von Wismuthsalzen mit einem kaustischen Alkali in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages heraus, der bei 100° sich in ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $O{=}Bi{-}OH$ verwandelt. In überschüssigem Alkali ist das Wismuthhydroxyd nicht löslich, wodurch es sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleihydroxyd wesentlich unterscheidet.

Wismuthsäure.

Suspendirt man Wismuthhydroxyd in siedender concentrirter Kalilauge unter Durchleiten eines raschen Chlorstromes, so bildet sich ein purpurfarbenes Kalisalz der Wismuthsäure, welches schon beim Waschen mit kohlensäurehaltigem Wasser, noch leichter beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure alles Kali verliert und in freie Wismuthsäure $HBiO_3$ übergeht. Die Wismuthsäure ist leuchtend roth gefärbt und geht beim Kochen mit Salpetersäure in ein Hydrat des Wismuthdioxyds, das orangegelbe $BiO(OH)_2$ über.

Wismuthnitrat.

Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ erhält man durch Auflösen von Wismuth in warmer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 (käufliches Wismuth hinterlässt dabei gewöhnlich ein schwarzes, aus

[1]) Nach Vanino und Treubert ist das „Wismuthoxydul" nur unreines Wismuthmetall (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 1113).

Selen- und Tellurverbindungen des Wismuths, Silbers und Goldes bestehendes Pulver). Man filtrirt durch Asbest oder Glaspulver; das Nitrat krystallisirt dann aus der concentrirten Lösung in grossen, durchsichtigen, triklinen Prismen, die sich in sehr wenig Wasser, namentlich bei Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure leicht auflösen, aber durch viel Wasser unter Abscheidung von basischem Wismuthnitrat (*Magisterium bismuthi*, *Bismuthum subnitricum*, Schminkweiss) $O{=}Bi{-}NO_3$ zersetzt werden. Dieses basische Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus mit 1 bis 3 Molecülen Krystallwasser in glänzenden Schuppen oder kleinen Tafeln.

Wismuthnitrat ist isodimorph dem Neodymnitrat (S. 600). Aus wismuthreichen Mischungen beider Salze erhält man Krystalle der Zusammensetzung $(Bi, Ne)(NO_3)_3 + 5 H_2O$; aus neodymreichen Lösungen krystallisirt dagegen $(Ne, Bi)(NO_3)_3 + 6 H_2O$ in ebenfalls ganz einheitlichen Krystallen (Bodman).

Schwefelwismuth. Schwefelwismuth Bi_2S_3 findet sich natürlich als Wismuthglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblichweisser Farbe und vollkommenem Metallglanze. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth lässt es sich künstlich darstellen; amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismuthsalzes mit Schwefelwasserstoff, als braunschwarzen Niederschlag.

Tellurwismuth. Tellurwismuth Bi_2Te_3 bildet ein sehr seltenes Mineral: den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanze bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. Auch ein Selenwismuth Bi_2Se_3 ist dargestellt.

Wismuthchlorür. Wismuthchlorür $BiCl_2$ entsteht durch Erhitzen des Chlorides mit metallischem Wismuth und ist eine schwarze, geflossene, matt glänzende Masse, die von Mineralsäuren in Chlorid und Wismuthmetall zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei starkem Erhitzen.

Wismuthchlorid. Wismuthchlorid $BiCl_3$ erhält man durch Verbrennen von Wismuth im Chlorgase, in Gestalt einer weissen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in wasserhaltiges, mit 1 Molecül Krystallwasser krystallisirendes Wismuthchlorid $BiCl_3 + H_2O$. In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Abdampfen der Lösung. Gegen Wasser verhält sich das Wismuthchlorid ähnlich dem Antimontrichlorid (S. 401); das dem Algarothpulver entsprechende Wismuthoxychlorid $BiOCl$ ist weiss, krystallinisch und in Wasser noch sehr viel schwerer löslich als das basische Wismuthnitrat. Verdünnte wässerige Lösungen von Wismuthnitrat werden daher durch Chloride (z. B. durch Salmiaklösungen) gefällt.

Wismuthjodid. Zur Darstellung des Wismuthjodids BiJ_3 werden 20 g Jod mit 35 g fein gepulvertem Wismuth in einer Reibschale verrieben, rasch in eine Retorte gefüllt und auf dem Gasofen langsam erhitzt. Nach er-

folgter Vereinigung verjagt man kleine Mengen überschüssigen Jods durch einen Strom trockener Kohlensäure und steigert dann die Temperatur, bis das Wismuthjodid in Form von sehr grossen, im Aussehen dem Jod ähnlichen Krystallen sublimirt.

Wismuthoxyjodid.

Zur Darstellung von Wismuthoxyjodid BiOJ werden 95,4 g gepulvertes Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$, unter gelindem Erwärmen in 150 ccm Eisessig gelöst; andererseits werden 33,2 g KJ und 50 g krystallisirtes Natriumacetat in der Kälte in 2 Litern Wasser gelöst. Diese zweite Lösung bringt man in eine Schale und lässt die erste unter fleissigem Umrühren in ganz dünnem Strahle aus einem Tropftrichter einfliessen. An der Einflussstelle entsteht zuerst ein grünlichschwarzer Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort in einen citronengelben verwandelt. Bei weiterem Zusatze der Wismuthlösung nimmt das Product eine dunkel ziegelrothe Färbung an. Der Niederschlag setzt sich sehr gut ab.

Wismuthcarbonat, -silicat.

Ein basisches Wismuthcarbonat kommt in der Natur als Bismuthit, das Silicat $Bi_4(SiO_4)_3$ als Kieselwismuth (Wismuthblende) vor.

Physiologische Wirkung und medicinische Verwendung.

Die schwer löslichen Salze des Wismuths finden eine sehr ausgedehnte medicinische Verwendung, da sie auf die gereizte, geröthete oder verletzte Haut einen wohlthätigen heilenden Einfluss ausüben und auf Wunden gestreut Granulationen veranlassen. Auch innerlich werden solche Wismuthsalze, meist zusammen mit Natriumdicarbonat oder anderen basischen Substanzen, namentlich bei Verdauungsstörungen viel gegeben. Wismuthsalze gleichzeitig mit Säuren oder stark sauren Speisen einzunehmen erscheint bedenklich, da dann zu grosse Mengen des schweren Metalles auf einmal resorbirt werden. Immerhin ist das Wismuth unter den Elementen mit hohem Atomgewicht eines der harmlosesten; mehrere Gramm Wismuthsalz werden meist sehr gut vertragen und die übelen Zufälle, welche bei sehr grossen Dosen (5 bis 10 g) gelegentlich auftraten, sind zum Theil auf Verunreinigungen zurückzuführen, an denen ja das käufliche Wismuth so reich ist. Namentlich ist jede, wenn auch noch so geringe Verunreinigung mit Tellur von sehr unangenehmen Folgen: beim Einnehmen solcher Wismuthpräparate nimmt der Athem der Patienten einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch an. Ausser dem basischen Wismuthnitrat und dem Wismuthoxyjodid wird neuerdings als Antisepticum äusserlich und auch innerlich namentlich das gerbsaure Wismuth (Dermatol) sehr viel angewandt.

Dermatol.

Silber.

Synonyma: Ἄργυρος (Argyros, das weisse Metall); Luna, Diana (alchemistisch); Argent (franz.); Silver (engl.).

Zeichen Ag. Atomgewicht Ag = 107,11. Specifisches Gewicht 10,8. Einwerthig.

Vorkommen.

Silber kommt in der Natur gediegen in regulären Krystallen vor. Kongsberg (Norwegen), Südperu, der Obere See (Staat Michigan),

haben vereinzelt centnerschwere Silberklumpen geliefert. Die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz, Silberkupferglanz, Silberhornerz $AgCl$, Rothgültigerz und Polybasit. Für die Gewinnung des Silbers sind nicht nur die reinen Silbererze, sondern auch sämmtliche Bleierze, die meisten Kupferkiese und andere Erzgemische von Bedeutung, in denen das Silber als ständige Verunreinigung vorkommt. Dass das Silber ein sehr verbreitetes Element ist, geht schon daraus hervor, dass Proust es bereits 1787 im Meerwasser auffand.

Gewinnung.

Chlorsilber (Silberhornerz) kann durch metallisches Eisen, Blei, Quecksilber in Silbermetall umgewandelt werden; Erze, welche Schwefelsilber enthalten, werden chlorirend geröstet und dann wie Hornsilber behandelt. Das so gewonnene metallische Silber wird mitunter mit Hülfe von Quecksilber in Form von Silberamalgam gesammelt, welches bei der Destillation Rohsilber hinterlässt. Alles Rohmetall, mag es direct aus Silbererzen, oder vom Parkesprocess, oder aus der Kupferindustrie (elektrolytischer Silberschlamm) stammen, wird in Blei aufgenommen und dem Treibherde (S. 660) übergeben, wodurch die unedlen Metalle grösstentheils entfernt werden; das hinterbleibende Silber enthält ausser etwas Blei und Kupfer hauptsächlich noch Edelmetalle (namentlich Gold, Platin, Palladium). Für die technische Darstellung chemisch reinen Silbers sind gegenwärtig im Wesentlichen nur zwei Methoden im Gebrauch: das Schwefelsäureverfahren und das elektrolytische Verfahren. Zum Schwefelsäureverfahren wird das Silber granulirt, die Granalien in emaillirten Kesseln mit concentrirter Schwefelsäure gekocht und das Silbersulfat mit viel warmem Wasser in Lösung gebracht, wobei die Edelmetalle zurückbleiben. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Eisen und formt aus dem sehr voluminösen hellgrauen Silberschlamm Ziegel, die nach dem Trocknen in einen glühenden Tiegel eingetragen und so unter möglichster Vermeidung der Verflüchtigung eingeschmolzen werden. Zur elektrolytischen Scheidung giesst man das Rohsilber in handgrosse Platten, die man in Zeugsäckchen einnäht und dann als Anoden in eine ziemlich stark salpetersaure Silbernitratlösung einhängt, welche durch Zusatz von viel Kupfernitrat noch besser leitend gemacht wird. Drückt man nun mittelst des elektrischen Stromes das Silber nach der aus grossen, dünnen Silberblechen bestehenden Kathode hinüber, so scheidet es sich unter solchen Umständen bei genügender Stromdichte in losen makroskopischen Krystallen ab, welche durch ein Rührwerk beständig abgestossen werden, damit sie keinen Kurzschluss verursachen. Nach dem Ablassen des Bades werden sie herausgeschaufelt, mit Wasser abgewaschen und stellen nach dem Trocknen sofort verkaufsfähiges Reinsilber in hervorragend schöner Form dar.

Rein-darstellung.

Eigenschaften.

Das Silber in compactem Zustande ist ein weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und hellem Klange. Es ist chemisch rein sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher

wie Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Blattsilber) und zu sehr feinen Drähten ausziehen. 6 cg Silber geben einen 125 m langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 mm dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 kg. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber lässt Licht von blaugrüner Farbe durch. Es schmilzt bei 960° und ist bei hoher Temperatur flüchtig; bereits bei der Temperatur des Knallgasgebläses lässt es sich destilliren (vgl. bei Mangan). An der Luft geschmolzen, absorbirt das Silber Sauerstoff, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Das gegossene Silber besitzt daher auch eine verhältnismässig niedrige Dichte von 10,424, die beim Pressen oder Prägen auf 10,566 ansteigt. Das destillirte Metall hat die Dichte 10,575.

Colloidales Silber.

Wie das Zinn, so besitzt auch das Silber die merkwürdige Eigenschaft, ausser in metallischer Form, auch in einer polymeren Form aufzutreten, die den elektrischen Strom nicht leitet und alle Eigenschaften eines Metalloids zeigt, aber beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in Silbermetall übergeht. Man erhält diese merkwürdige Modification des Silbers, welche wegen ihrer Eigenschaft, sich in Wasser aufzulösen und aus dieser Lösung, ganz wie hochmoleculare organische Substanzen (Leim, Eiweiss), nicht durch thierische Membranen in reines Wasser hineinzudiffundiren, als colloidales Silber bezeichnet wird, am bequemsten durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrome auf 100° (Wöhler). Das colloidale Silber ist in Wasser mit tiefrother Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Glaubersalz, Salpeter und andere Salze als blauer Niederschlag gefällt (ausgesalzen); mitunter erhält man das Silber auch in einer goldfarbigen Modification (Carey Lea).

Chemische Eigenschaften.

Das Silber ist gegen Sauerstoff, gegen Aetzalkalien und gegen salpetersaure Alkalien in der Hitze recht beständig; gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verhält es sich etwa wie das Blei: im compacten Zustande wird es weder in der Kälte noch beim Kochen von den verdünnten Säuren angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Silber, wie das Kupfer, in der Hitze leicht unter Schwefeldioxydentwickelung:

$$2\,Ag + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O\,;$$

Salpetersäure löst das Silber bereits in der Kälte unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur; Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräthe in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien sowie an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, sich schwärzen.

Silberamalgam.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt.

Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden.

Verwendung.

Das reine Silber wird für chemischen Gebrauch zu Silbertiegeln und Silberspateln verarbeitet, welche freilich eine sehr geringe Luft- und Säureechtheit besitzen, aber die Platingeräthe durch Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Alkali übertreffen. Das lösliche colloidale Silber gewinnt in neuester Zeit ein praktisches Interesse auf medicinischem Gebiete für die Wundbehandlung und findet in Salbenform Verwendung bei septischen und ähnlichen Erkrankungen; die Wirkung beruht auf der Eigenschaft des in den Körpersäften enthaltenen Albumins, das colloidale Silber bei Gegenwart von Salzen oder Säuren, die es ausfällen würden, in Lösung zu halten und auf diese Weise seine Resorption zu erleichtern. In einer anderen Form, als graues Silberpulver oder moleculares Silber (dargestellt durch Reduction von Chlorsilber mit Traubenzucker in alkalischer Flüssigkeit) dient das Silber wegen seiner grossen Affinität zu den Halogenen bei der organischen Synthese. Beträchtliche Mengen von Silber werden auf Silbersalpeter verarbeitet, welcher eine beschränkte Anwendung in der Medicin und eine sehr ausgedehnte in der Photographie zur Herstellung lichtempfindlicher Platten und Papiere findet. Zu häuslichen Geräthen wird reines Silber bis jetzt nicht verarbeitet, da man es für zu weich hält und das Metall bis vor Kurzem auch noch zu theuer war. Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Scheidemünzen verarbeitete Silber ist mit Kupfer legirt. Früher diente das Silber auch ganz allgemein als Zahlungsmittel, indem aus dem mit etwa 10 Procent Kupfer legirten Metall vollwerthige Münzen ausgeprägt wurden; der preussische Thaler verdankte z. B. seinen Werth lediglich dem Umstande, dass 30 Thalerstücke ein Pfund Feinsilber enthielten. Seit Blei und Kupfer im Handel in reiner Form verlangt werden und das in diesen Metallen stets als Verunreinigung vorhandene Silber daher herausgebracht werden muss, da das unreine Blei und namentlich das unreine Kupfer sonst nicht verkäuflich wären, ist die Verwendung des Silbers als Währungsmetall nicht mehr möglich, da es den eigentlichen Edelmetallen nach seinem ganzen chemischen Verhalten, seiner Unbeständigkeit an der Luft, gegen Säuren, ja auch gegen viele Salze nicht zugezählt werden kann und eine zweckentsprechende Verwendung für das nun jährlich in grossen Mengen auf den Markt kommende Metall fehlt. Eine solche wird sich erst dann einstellen, wenn der Preis des reinen Silbers es erlaubt, dieses Metall im grösseren Maassstabe für den Küchengebrauch heranzuziehen. Für diesen Zweck hat es vor dem Zinn und dem Aluminium einige unleugbare Vorzüge. Silber geht bei den beim häuslichen Gebrauche vorliegenden Bedingungen nur spurenweise in Lösung und die Silbersalze besitzen überdies eine recht geringe physiologische Wirkung.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a. werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung und die galvanische Versilberung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur

Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder nassem Wege bewerkstelligt werden. Ersterer besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Potasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: eine Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Silberspiegel.

Das Versilbern von Glas geschieht ebenso wie das Versilbern von Papier und Carton nicht mehr durch Aufdruck des an der Luft bald schwarz werdenden Blattsilbers, sondern mittelst Blattaluminiums. Dagegen gewinnt die Industrie der Silberspiegel eine immer steigende Bedeutung. Giesst man eine ammoniakalische, mit Aetznatron und mit reducirenden organischen Substanzen (weinsaures Natron, Milchzucker, Aldehydammoniak) versetzte Silbernitratlösung auf eine sorgfältig von jeder Spur Fett und Staub gereinigte Glasplatte, so schmiegt sich das langsam ausfallende metallische Silber der Glasplatte so innig an, dass ein auch für optische Zwecke verwendbarer, sehr vollkommener Spiegel entsteht. Bereits J. Liebig bemühte sich, diese Silberspiegel an Stelle der giftigen Quecksilberspiegel (S. 570) für den Hausgebrauch einzuführen; damals vergeblich, denn die frische, natürliche Farbe des im Silberspiegel erscheinenden Bildes widersprach der Mode, die nach einem grünlichen, blassen Aussehen verlangte. Erst in den letzten Jahren ist der warme, röthliche Ton der Silberspiegel zur allgemeinen Würdigung gekommen und die Quecksilberspiegel sind fast völlig verdrängt.

Statistisches.

Die Weltproduction an Silber betrug in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts durchschnittlich nur 645 t, stieg im dritten Viertel des Jahrhunderts auf etwa 1500 t, in den achtziger Jahren auf 3000 t und betrug in den neunziger Jahren 5000 t jährlich. Der Preis ist natürlich dem entsprechend gefallen; 1870 hatte 1 kg Silber noch etwa den Werth von 180 Mark, heute dagegen den Werth von 80 Mark. Die Thaler haben also nicht einmal die Hälfte ihres Nominalwerthes an Metallwerth.

Silberoxyd.

Die Existenz eines Silbersuboxyds Ag_4O ist unwahrscheinlich; was Wöhler und Andere dafür hielten, hat sich meist als colloidales Silber herausgestellt. Das Silberoxyd, $Ag_2O = 230{,}1$, bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff unter etwa 15 Atmosphären Druck auf metallisches Silber bei 300° als schwarzbraunes Pulver vom specifischen Gewicht 7,2 bis 8,2, welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke wieder zerfällt. Ein

Silbersuperoxyd.

Silbersuperoxyd, $AgO = 123{,}0$, erhält man durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein so gewonnen enthält es etwas Salpetersäure. Es bildet schwarze, metallglänzende Octaëder, oder ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Es ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Silberhydroxyd.

Silberhydroxyd $AgOH$ fällt als weisser Niederschlag beim Zugeben von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Silbernitratlösung bei — 40°. Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, färbt sich das Silberhydroxyd sofort schwarz, indem es theilweise unter Wasserverlust in Silberoxyd Ag_2O übergeht; diese Umsetzung wird aber erst bei 100° einigermaassen vollständig; bei 50° getrocknetes „Silberoxyd" enthält noch 2,3 Procent Wasser. In viel Wasser löst sich das Silberoxyd (etwa 1 g in 3 Litern) auf unter Bildung einer farblosen Lösung von Silberhydroxyd:

$$Ag_2O + H_2O = 2\,AgOH\,.$$

Diese Silberhydroxydlösung reagirt, wie diejenige des Thalliumhydroxyduls, stark alkalisch, fällt aus vielen Metallsalzen die Hydroxyde oder Oxyde der betreffenden Metalle aus und zersetzt sogar Chlornatriumlösung unter Bildung von Aetznatronlauge und unlöslichem Chlorsilber:

$$NaCl + AgOH = NaOH + AgCl\,;$$

daher dient das Silberoxyd zur Abscheidung der stärksten Basen (z. B. Ammoniumbasen) aus ihren Halogenverbindungen.

Silber und Stickstoff.

Stickstoffsilber AgN_3 ist das charakteristischste Salz der Stickwasserstoffsäure HN_3 (S. 208), unlöslich und käsig wie Chlorsilber, beim vorsichtigen Erhitzen schmelzbar, aber sogleich nach dem Zusammenschmelzen mit furchtbarer Gewalt detonirend. Auch eine Silberverbindung, welche ausser Stickstoff noch Wasserstoff enthält, das Knallsilber Berthollet's, hat ähnliche explosive Eigenschaften; man vermuthet in diesem schwer analysirbaren Körper ein Silberamid $AgNH_2$.

Knallsilber.

Darstellung des Knallsilbers.

Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem kaustischem Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch blosse Reibung, durch Stoss u. dergl., in trockenem Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Man erhält Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak und Zusatz von reinem kaustischem Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter vertheilt werden.

Untersalpetrigsaures Silber.

Zur Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers (Silberhyponitrits), $AgON{=}NOAg$, werden nach Kirschner 50 g hydroxylamindisulfonsaures Kalium (oximidosulfonsaures Kalium, vergl. S. 286) mit 35 ccm Wasser aufgekocht, in Eiswasser abgekühlt, 10 ccm eiskalte concentrirte Natronlauge (1 : 1) vorsichtig zugefügt, nach erfolgter Reaction 90 ccm derselben Natronlauge auf einmal zugegeben und eine halbe Stunde auf 50° erwärmt. Wenn sich wenig Stickoxydul mehr entwickelt, giesst man die Salzmasse in 1 Liter Wasser, giebt gelbes Quecksilberoxyd zu, so lange es sich in schwarzes Quecksilber verwandelt, saugt ab, verdünnt auf 4 Liter und fällt mit 50procentigem Silbernitrat. — Auch durch Reduction von Natriumnitrit mit Natriumamalgam und Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten, mit Quecksilberoxyd von Hydroxylamin befreiten Lösung mit Silbernitrat erhält man

Silberhyponitrit, welches durch Waschen mit heissem Wasser, Lösen in eiskalter, verdünnter Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt werden kann. Das intensiv gelbe, schwer lösliche Salz (S. 198) dient zum Nachweis und zur Darstellung der untersalpetrigen Säure (S. 197); es fällt direct heraus, wenn man eine mit Natriumacetat versetzte Silbernitratlösung mit einer ätherischen Lösung von untersalpetriger Säure schüttelt.

Silbernitrit.

Das **Silbernitrit** $AgNO_2$ fällt beim Zusammenbringen warmer concentrirter Lösungen von Silbernitrat und Natriumnitrit als weisses, krystallinisches Pulver und bildet sich auch beim Kochen von Silbernitratlösung mit Silberpulver. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich und krystallisirt aus warm bereiteten Lösungen in grossen rhombischen Prismen.

Fig. 269.

Silbersalpeter.

Silbernitrat.

Silbernitrat oder **Silbersalpeter** $AgNO_3$, erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Silber in concentrirter Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Der Silbersalpeter bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems (Fig. 269), die sich bei Gegenwart organischer Substanzen am Lichte schwärzen, und ist in Wasser leicht löslich: 100 g eiskaltes Wasser lösen 122 g, 100 g heisses Wasser 1110 g Silbernitrat; 100 ccm heissen Weingeists lösen 25 g des Salzes.

Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut (mitunter auch die Zähne) allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist; bei einem Gesammtverbrauch von 15 bis 30 g Silbernitrat kann **Argyrie** eintreten, d. h. eine schiefergraue bis blauschwarze Färbung namentlich der dem Lichte ausgesetzten Körpertheile. Die Argyrie ist nicht heilbar.

Das salpetersaure Silber besitzt das specifische Gewicht 4,33 und schmilzt bereits bei 198°; das geschmolzene Salz führt wegen seiner Aetzwirkungen auch den Namen **Höllenstein** (*Lapis infernalis*).

Schwefelsilber.

Schwefelsilber Ag_2S findet sich als **Silberglanz**, ein im regulären System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanze und schwärzlichgrauer Farbe, kommt auch amorph als **Silberschwärze** vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. [illegible] Silbergefässen. Einen derartigen schwarzen Ueber[illegible]

silber erzeugt man auf silbernen Schmuckgegenständen mitunter auch künstlich durch Eintauchen in eine Lösung von Schwefelleber (S. 511); solche geschwärzten Sachen werden von Laien unrichtiger Weise als „oxydirtes Silber“ bezeichnet. Schwefelsilber ist, im Gegensatze zu den Schwefelverbindungen der eigentlichen Edelmetalle und des Quecksilbers, in Salpetersäure leicht löslich.

Rothgültigerz.

Salzartige Verbindungen (Sulfosalze) von Schwefelsilber mit Schwefelarsen und Schwefelantimon kommen in der Natur als **Rothgültigerz** vor.

Silbersulfat.

Silbersulfat Ag_2SO_4 erhält man durch Lösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure; es verträgt sehr hohe Temperatur, besitzt das specifische Gewicht 5,41 und bildet kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser ziemlich schwer auflösen (100 g Wasser nehmen in der Kälte nur 0,5 g, in der Hitze 1,45 g Silbersulfat auf).

Silbersubchlorür.

Ein dem violetten Kaliumsubchlorür K_2Cl und dem Natriumsubchlorür Na_2Cl (vgl. S. 513 und 559) entsprechendes **Silbersubchlorür** Ag_2Cl ebenfalls von dunkler, violetter bis schwarzer Farbe, bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Metallchloride auf Blattsilber, aus weissem Chlorsilber unter dem Einflusse des Lichtes und aus Silbersubfluorür Ag_2F durch Umsetzung mit Chlorkohlenstoff oder Chlorphosphor; es ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Chlorsilber.

Chlorsilber $AgCl$ kommt im Mineralreiche als **Hornsilber** oder **Silberhornerz** in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Auch im Meerwasser ist eine freilich sehr geringe Menge von Chlorsilber in aufgelöstem Zustande enthalten. Das Chlorsilber besitzt das specifische Gewicht 5,5; durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht zieht man in der Photographie Nutzen. Erhitzt, schmilzt es leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab; auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber-Natrium und in Chlornatrium umsetzt.

Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium; in frisch gefälltem Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchzucker.

Bromsilber.

Bromsilber $AgBr$ wurde in Mexico als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems, oder krystallinische Körner von blass-olivengrüner Farbe. Durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak und in Thiosulfaten. Am Lichte wird es durch Reduction violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber.

Jodsilber AgJ, in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden, bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweissen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und in verdünnter Salpetersäure kaum löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Erhitzen im Chlorgasstrome in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Silber und Fluor.

Silbersubfluorür Ag_2F scheidet sich bei der Elektrolyse von Fluorsilber zwischen Silberelektroden an der Anode in krystallinischen bronzefarbenen Blättchen ab, bildet sich auch beim Erwärmen einer concentrirten Fluorsilberlösung mit Silberpulver; mit viel Wasser zersetzt es sich leicht wieder mit spontaner Erwärmung unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Fluorsilber, AgF, ist den anderen Halogenverbindungen des Silbers ebenso unähnlich, wie z. B. das Fluorcalcium dem Chlorcalcium. Silberoxyd oder Silbercarbonat löst sich sehr leicht in Flusssäure auf und beim Abdampfen hinterbleibt das Fluorsilber als äusserst zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 435° schmelzende Masse vom specifischen Gewicht 5,85. Aus concentrirter Lösung erhält man zerfliessliche Krystalle von Fluorsilber mit 1 oder 2 Molecülen Krystallwasser.

Silber mit Phosphor, Arsen, Antimon.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff fällt Silbersalzlösungen. In ganz concentrirten Silbernitratlösungen entstehen gelbe Niederschläge von complexer Zusammensetzung (vergleiche Arsensilbernitrat $Ag_6As(NO_3)_3$, S. 389), die durch Wasser unter Abscheidung von Phosphorsilber (S. 366), Arsensilber, Antimonsilber zersetzt werden. Antimonsilber von der Zusammensetzung Ag_3Sb, zuweilen auch silberreicher, kommt als silberweisser Dyskrasit oder Spiessglanzsilber vom specifischen Gewicht 9,4 bis 9,8 in der Natur vor. Ueber die Phosphate des Silbers ist bereits ausführlicher ge-

sprochen worden (S. 379); dem gelben Silberphosphat Ag_3PO_4 entspricht ein braunes Silberarseniat Ag_3AsO_4, welches aus wässerigen Arsensäurelösungen in fast schwarzen, glänzenden, regulären Krystallen herauskommt und beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Silbercarbonat. Silbercarbonat Ag_2CO_3 wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium dargestellt und bildet ein blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver, oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber.

Silbersilicat. Kieselsäure und Silicate greifen das Silber in der Glühhitze bei Luftzutritt sehr leicht an unter Bildung von gelbem Silbersilicat.

Kupfer.

Synonyma: χαλκός (Chalkos, Erz); Aes cyprium, Cuprum (lat.); Venus (alchemistisch); Cuivre (franz.); Copper (engl.).

Zeichen Cu. Atomgewicht Cu = 63,12. Specifisches Gewicht 8,8 bis 8,9. Ein- und zweiwerthig.

Vorkommen. Kupfer findet sich in der Natur gediegen an sehr verschiedenen Stellen Europas und Asiens, zuweilen in wohl ausgebildeten Würfeln und Octaëdern; die grössten Massen metallischen Kupfers sind aber in den Vereinigten Staaten am Oberen See entdeckt worden. Ausserdem kommt das Kupfer gebunden in Form sehr zahlreicher Erze vor, von denen die wichtigsten der Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rothkupfererz und Malachit sind. Auch in Pflanzen und Thieren (z. B. in den Austern von Cornwall) findet man häufig etwas Kupfer. Die rothen Schwungfedern des Bananenfressers (Turaco) verbrennen mit grüner Flamme, denn ihr rother Farbstoff enthält 5,9 Procent Kupfer.

Gewinnung. Für die Gewinnung des Kupfers aus reichen Erzen wird ein trockener, für die Verarbeitung der kupferarmen Erze ein nasser Weg eingeschlagen. Zur Verhüttung auf trockenem Wege röstet man die geschwefelten Erze, so dass ein Theil des darin enthaltenen Schwefels darin bleibt; beim reducirenden Schmelzen mit Silicaten geht dann das Eisen als Ferrosilicat in die Schlacke, während das Kupfer wegen seiner grösseren Verwandtschaft zum Schwefel sich als schweres Kupfersulfür unterhalb der geschmolzenen Schlacke glühflüssig ansammelt. Dieses rohe, meist noch viel Schwefeleisen enthaltende Kupfersulfür führt den hüttenmännischen Namen Rohstein und muss meist durch nochmaliges Rösten und reducirendes Schmelzen mit Quarz oder Silicaten in reineres Kupfersulfür (Spurstein) übergeführt werden. Der Spurstein wird nunmehr vollständig zu Kupferoxyd abgeröstet und dieses durch Reduction in metallisches Kupfer verwandelt. Oder man röstet das Kupfersulfür nur zur Hälfte ab und erhitzt das Reactionsproduct bei Luftabschluss, wobei zwischen Sulfür, Oxyd und Sulfat

ähnliche Reactionen platzgreifen, wie wir sie beim Blei (S. 660) bereits kennen gelernt haben:

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2\,;$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2\,.$$

Das so erhaltene, von Oxyd schwarz gefärbte Schwarzkupfer wird nochmals oxydirend mit Silicaten geschmolzen, bis man das Garkupfer oder Rosettenkupfer erhält, welches weniger mit leicht oxydirbaren Metallen verunreinigt ist.

Cement-kupfer.

Auf nassem Wege gewinnt man metallisches Kupfer, indem man die zerkleinerten und theilweise abgerösteten armen Kiese in durchfeuchtetem Zustande der Oxydation an der Luft überlässt. Es bilden sich Ferrisulfatlaugen, welche die Lösung des Kupfers begünstigen. Man fällt das Kupfer aus den Laugen durch Eisenabfälle (Cementkupfer) und benutzt die so entstehenden Ferrosulfatlösungen nach der Oxydation an der Luft immer wieder zur Extraction der rottenden Kiese.

Rein-darstellung.

Die Reindarstellung des Kupfers geschieht ganz ähnlich wie diejenige des Silbers (S. 673) auf elektrolytischem Wege. Man geht zweckmässig bei dem elektrolytischen Processe von einem nach hüttenmännischem Verfahren bereits möglichst vollkommen gereinigten Metall aus, also besser von Garkupfer als von Schwarzkupfer, giesst es in grosse Platten, welche mehrere Doppelcentner schwer sind, hängt diese als Anoden in eine Kupfervitriollösung und drückt das Metall durch den Strom an die Kathode hinüber, welche aus ganz dünnem, eingefettetem Kupferblech besteht. Die sich hier bildenden Kupferplatten können nach dem Herausheben von den dünnen Kupferblechen abgelöst werden und sind nun ganz rein. Silber, Gold, Kupfersulfür, Antimon, Zinn, Wismuth fallen als schwarzer Anodenschlamm zu Boden. Arsen geht theilweise als Arsensäure in Lösung; das Bad, welchem zur wohlfeilen Erhöhung der Leitfähigkeit grosse Mengen von Ferrisulfat zugegeben werden (Laugen von der nassen Kupfererzverarbeitung), wird von Zeit zu Zeit abgelassen und aufgekocht, wobei Ferriarseniat ausfällt; das so gereinigte Bad kann dann weiter benutzt werden.

Physikalische Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Nuancen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischroth, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es lässt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grosse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg reisst, reisst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 kg. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei 1080°. Beim Schmelzen absorbirt das Kupfer

verschiedene Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd) und giebt sie beim Erkalten unter Spratzen wieder ab.

Chemische Eigenschaften.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten **Grünspan** (basisch-kohlensaurem Kupfer) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde: dem sogenannten **Kupferhammerschlag**, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle löslichen Verbindungen des Kupfers einen sehr unangenehmen Geschmack besitzen, so ist es für die häusliche Verwendung des Kupfers wichtig, zu wissen, dass die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Oele, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei nothwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Gegenwart von Säuren, auch in Weissglühhitze nur sehr wenig. Es ist in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwickelung von Stickoxydgas; Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupfer-Ammonium und salpetrigsaures Ammonium. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Physiologische Wirkung.

Lösliche Kupfersalze können in grösseren Dosen Erbrechen erzeugen und giftig wirken, die tödtliche Dosis liegt aber sehr hoch: ein erwachsener Mensch ist noch nach der Aufnahme von 150 g Kupfervitriol, ein Kind von $4\frac{1}{2}$ Jahren nach Aufnahme von 16 g Kupfervitriol wieder genesen. Die andauernde Resorption kleinerer Kupfermengen kann bei Kupferarbeitern eine Grünfärbung der Haare und der Zähne veranlassen, ist aber ohne Einfluss auf das körperliche Befinden; eine chronische Kupfervergiftung kommt bei Menschen überhaupt nicht vor; die Furcht vor kupferhaltigen Nahrungsmitteln ist daher zweifellos übertrieben. Zu beanstanden ist indessen ein directer Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln, wie er beim Brote zur Erhöhung der Backfähigkeit vorkommen soll, und das zur Erhöhung der Keimfähigkeit mit Kupfervitriollösung eingesprengte Saatgetreide darf nicht etwa nachträglich zu Nahrungszwecken in den Handel gebracht werden.

Statistisches.

Im Jahre 1888 betrug die Weltproduction an Kupfer 275 000 t, im Jahre 1893 304 000 t: die Zunahme der Production ist namentlich

auf Rechnung des ständig wachsenden Consums von Kupfer für elektrische Leitungen, Kabel, Dynamomaschinen zu setzen. Das Kupfer leitet von allen Gebrauchsmetallen den elektrischen Strom und die Wärme bei Weitem am besten.

Für das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers und einiger anderer Metalle sind die Mittelwerthe aus den Zahlen verschiedener Beobachter folgende:

Kupfer	0,918	Zink	0,292
Eisen (unrein)	0,156	Zinn	0,150
Stahl	0,062 bis 0,111	Blei	0,079

Für den Temperaturcoëfficienten ergiebt sich aus den Versuchen von Lorenz, Mitchel, Chwolson, Quick, Stewart und Hagström:

Kupfer . . . . $\alpha = +0{,}000\,167$

Eisen . . . . $\alpha = -0{,}001\,011$

Der Preis des Kupfers betrug 1855 für 100 kg 235 Mark, gegenwärtig wenig über 100 Mark. Da das elektrolytische Kupfer in Folge seiner Reinheit den Strom doppelt so gut leitet als ordinäres Garkupfer, so war eine Zeit lang der Preis des reinen Kupfers ausserordentlich viel höher als derjenige des gewöhnlichen; jetzt hat sich aber diese Differenz in Folge der zahlreichen Anlagen für elektrolytische Kupferreinigung wieder ziemlich vollständig ausgeglichen und reines Kupfer wird in steigendem Maasse an Stelle des ordinären verwandt. Ein grosser Theil des Kupfers, der nicht direct als Kupferdraht, Kupferblech, zu Geräthen, Kochgeschirren, Münzen verbraucht wird, findet in Form von Legirungen Verwendung.

Kupferlegirungen.

Die Legirungen des Kupfers zeichnen sich meist durch vorzügliche metallurgische Eigenschaften (Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Politurfähigkeit, Giessbarkeit, Dehnbarkeit), sowie durch schöne goldähnliche Färbung aus. Bei den billigen und leicht giessbaren Kupferzinklegirungen unterscheidet man Rothguss (Tombak) mit höchstens 18 Procent Zink von dem Gelbguss (Messing) mit 18 bis 50 Procent Zink; das gegen Seewasser widerstandsfähige Muntzmetall enthält 60 Procent Kupfer neben 40 Procent Zink. Die Aluminiumbronzen (Stahlbronzen) sind hellgelbe Legirungen mit bis zu 10 Procent Aluminium. Eine zinkhaltige Eisenlegirung des Kupfers ist das Deltametall (durch Zusammenschmelzen von Stahlabfällen unter Zusatz von 0,05 bis 0,1 Procent Aluminium in Form von Ferroaluminium erhält man den blasenfreien Mitisguss). Die Nickellegirungen des Kupfers sind bereits besprochen (S. 625). Mangankupfer, auf Zusatz von Zink Manganbronze genannt, wird auch an Stelle des Neusilbers verwandt. Zu den edelsten Legirungen des Kupfers gehören die Kupferzinnlegirungen, welche als Bronzen im engeren Sinne bezeichnet werden. Geschützbronze enthält 9 bis 10 Procent Zinn, Glockenmetall 20 bis 25 Procent Zinn, Spiegelbronze 32 Procent Zinn. Der Statuenbronze wird zur Erniedrigung des Schmelzpunktes Zink zugesetzt; auch Münzenbronze, Similigold, Talmigold enthalten Kupfer, Zinn und Zink. Zur Erhöhung der Festigkeit setzt man den Bronzen Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zu und

erhält so die Phosphorbronze, welche zwar nur geringen Phosphorgehalt besitzt, aber stets völlig oxydfrei ist und ähnlich der Manganbronze zu Maschinentheilen Verwendung findet, bei denen es auf besondere Festigkeit ankommt. Arsenhaltige Kupferlegirungen (Spiegelmetall) sind bereits S. 383 erwähnt. Mit Silicium legirt man das Kupfer, um es zu Leitungsdrähten verwenden zu können, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden (wie z. B. die oberen Zuführungsdrähte der üblichen elektrischen Strassenbahnen mit Schleifcontact). Der Siliciumgehalt vermindert die Leitfähigkeit des Kupfers freilich auch, aber doch nicht in dem Grade, wie ein Zusatz fremder Metalle, und die Zunahme an Festigkeit und Härte, die man dem Siliciumzusatz verdankt, ist eine ausserordentliche. Mit Silber lässt sich das Kupfer in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist. Der Silbergehalt dieser Kupferlegirungen wird meist in Tausendsteln angegeben. Unsere deutschen silbernen Scheidemünzen enthalten $^{900}/_{1000}$ Silber und $^{100}/_{1000}$ Kupfer (über ihr Gewicht siehe bei Gold). Man ertheilt den Kupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weisssieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Kupferoxydul.

Kupferoxydul, Cu_2O = 142,12, kommt als Rothkupfererz in cochenille- bis carminrothen, zuweilen durchscheinenden Octaëdern des regulären Systems, oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natrium und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer, ziegelrother Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, zum Sieden erhitzt und nun kaustisches Kali im Ueberschusse zusetzt. Durch die reducirende Wirkung der alkalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rothes Pulver ausgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure zersetzen es unter Abscheidung metallischen Kupfers.

Kupferoxyd.

Auch Kupferoxyd, CuO = 79,00, kommt, wenngleich selten vollkommen rein, als Kupferschwärze in der Natur vor. Es bildet sich beim Glühen von Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat, Kupfernitrat als schweres, sammetschwarzes, in Wasser unlösliches hygroskopisches

Pulver, in compacteren Massen durch Glühen von entfetteten Kupferdrehspänen an der Luft oder besser im Sauerstoffstrome. Durch Kohle oder Wasserstoffgas wird es in der Hitze ausserordentlich leicht zu Metall reducirt; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper (Elementaranalyse). Es liefert mit Säuren die Cupri- oder Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Kupferwasserstoff. Reducirt man Kupferoxyd mit Wasserstoff und lässt im Wasserstoffstrome erkalten, so ist das erhaltene Metall stets wasserstoffhaltig. Als eine Verbindung von Kupfer und Wasserstoff nach constanten Verhältnissen von der Zusammensetzung CuH betrachtet man einen gelben, amorphen, bald braun werdenden Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei $+ 60^{0}$ zerfällt dieser Niederschlag in Kupfer und Wasserstoffgas.

Kupferhydroxydul. Kupferhydroxydul (Cuprohydroxyd) $CuOH$ bildet sich bei der Reduction alkalischer Kupferlösungen in der Kälte und beim Behandeln von Kupferchlorür mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Cuprihydroxyd verwandelt.

Kupferhydroxyd. Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd) $Cu(OH)_2$ wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten, der, bei mässiger Wärme getrocknet, ein blaugrünes Pulver darstellt. Bis über 100^{0} erhitzt, verliert es Wasser und wird zu schwarzem Oxyd. Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Kupferhydroxyd suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferhydroxyd aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferhydroxyd löst sich sehr leicht in Säuren, auch in Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe auf.

Nitrokupfer. Cuprinitrit. Die Darstellung des Nitrokupfers Cu_2NO_2 aus Kupferpulver mit Stickstoffdioxyd wurde bereits auf Seite 190 beschrieben. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupfer-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisirt, und beim Trocknen in das sehr zersetzliche Cuprinitrit $Cu(NO_2)_2$ übergeht.

Cuprinitrat. Cuprinitrat (salpetersaures Kupfer, Kupfernitrat) $Cu(NO_3)_2 + 5H_2O$ wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Ab-

stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett färbt; aus Salzsäure krystallisirt es in weissen, wohlausgebildeten Tetraëdern. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlichgelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht; wird es bis auf 100° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxychlorid Cu_2Cl_2O, welches aber bei etwa 400° den Sauerstoff wieder abgiebt und in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Man hat versucht, hierauf eine Methode der Gewinnung des Sauerstoffgases zu gründen.

Kupferchlorid.

Das Kupferchlorid (Cuprichlorid) $CuCl_2$, durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen auf 100 bis 110° erhalten, bildet in wasserfreiem Zustande eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün und zerfliesst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, rechtwinkligen, vierseitigen Säulen: $CuCl_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist und Aether.

Atakamit.

Ein wasserhaltiges Kupferoxychlorid $Cl{-}Cu{-}O{-}Cu{-}OH + H_2O$ ist der Atakamit, ein namentlich in Chile und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wurde es dargestellt durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässeriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und kam als Braunschweiger Grün in den Handel.

Braunschweiger Grün.

Kupferjodür.

Cuprojodid (Kupferjodür) CuJ, aus Kupfervitriol mit Jodkalium und schwefliger Säure (S. 330) gewonnen, stellt ein bräunlich weisses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt.

Kupfer und Phosphor.

Mit Phosphor lässt sich das Kupfer in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Phosphorkupfer mit einem Gehalte bis zu 16 Procent Phosphor erhält man durch Glühen von Kupfer mit Kohle und Metaphosphorsäure oder mit Kohle und Calciumphosphat unter Zusatz von Quarzpulver; es dient zur Herstellung der Phosphorbronze (S. 685).

Kupferphosphat.

Kupferphosphat $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ erhält man durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natrium als blaugrünes Pulver. Einige Kupferphosphate von anderer Zusammensetzung kommen im Mineralreiche krystallisirt vor: der Libethenit, Phosphorocalcit, Trombolith. Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem Kupfer mit arsensaurem Kupfer.

Arsenigsaures Kupfer.

Arsenigsaures Kupfer $HCuAsO_3$ scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit arsenig-

saurem Kalium oder Natrium vermischt. Es kommt unter dem Namen Scheele'sches Grün in den Handel und wird in der Oelmalerei gebraucht.

Acetylenkupfer.

Ein Carbid des Kupfers, das Acetylenkupfer, wird durch Fällen ammoniakalischer Kupferoxydullösung mit Acetylengas erhalten (S. 442). Ganz frisch dargestellt und rasch im Vacuum getrocknet ist es explosiv und entspricht je nach den Darstellungsbedingungen der Formel $Cu-C\equiv C-H$ oder der Formel $Cu-C\equiv C-Cu$. An der Luft ist es sehr leicht veränderlich und geht in polymere Producte über, welche nicht sehr explosiv sind. Erhitzt man Kupferpulver oder besser Kupferoxydul im Acetylengasstrome auf 230°, so geht es unter ausserordentlich starker Volumzunahme in ein hellbraunes Product über, welches nicht die mindesten explosiven Eigenschaften besitzt.

Basisch-kohlensaures Kupfer.

Basisches Cupricarbonat (basisch-kohlensaures Kupferoxyd), $CO(O-Cu-OH)_2$. Ein neutrales Salz des Kupfers mit Kohlensäure konnte bisher nicht dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupfer, $CO(O-Cu-OH)_2$, bildet ein am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w. vielfach verarbeitet wird. In Sibirien findet sich der Malachit in so grosser Menge, dass er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Malachit.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung erwärmter Lösungen eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlages (Mineralgrün). Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Ein anderes basisches Kupfercarbonat ist der Kupferlasur,

$$\begin{array}{l} CO<^{O-CuOH}_{O} \\ \qquad\quad >Cu \\ CO<^{O}_{O-CuOH} \end{array},$$

ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupfer mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überlässt.

Bergblau.

Kupfer und Silicium.

Im elektrischen Ofen lässt sich Kupfer und Silicium leicht zu einem stahlgrauen Kupfersilicid Cu_2Si zusammenschmelzen, welches in Nadeln vom specifischen Gewicht 6,9 krystallisirt; ein anderes Kupfersilicid, Cu_2Si_3, ist durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Sand und Kohle im elektrischen Ofen als bläulichweisse metallische Masse vom specifischen Gewicht 4,25 erhalten worden. Cuprosilicat

ist ein rothes, Cuprisilicat ein grünes Glas; ersteres wird technisch verwendet (Ueberfangglas), letzteres bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirendes Mineral, und den Kieselmalachit, ein derbes Mineral.

Verwendung der Kupferverbindungen.

Kupfersalze finden eine recht vielseitige Verwendung; zum Theil sind sie selbst Farbstoffe, zum Theil dienen sie als Sauerstoffüberträger (z. B. bei der Darstellung des Methylvioletts) sowie als Fixirmittel für substantive Baumwollfarben, welche durch Nachkupfern auf der Faser an Lichtechtheit und zum Theil auch an Nüance gewinnen. Ferner dienen lösliche Kupfersalze zum Beizen des Getreides und zur Vertilgung von Parasiten und Schmarotzern auf Nutzpflanzen.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe.

Die Sulfüre dieser Metalle sind alle braun bis schwarz und werden, im Gegensatze zu den Schwefelverbindungen des Quecksilbers und der Edelmetalle, durch Salpetersäure leicht zersetzt. Das Zinn geht dabei in unlösliche Zinnsäure über, während Wismuth, Silber und Kupfer leicht und vollständig in Lösung gehen, das Blei aber unvollständig, indem ein Theil sich als unlösliches Bleisulfat abscheidet. Das Zinn ist aber von allen anderen Metallen dieser Gruppe dadurch scharf unterschieden, dass es ausser dem dunkelbraunen Sulfür SnS ein hellgelbes Sulfid SnS_2 liefert, welches sich als Sulfosäure verhält und daher in Schwefelammonium leicht löslich ist. Man fällt es aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und bringt das beim Rösten hinterbleibende Zinndioxyd zur Wägung. Zur Erkennung des Zinns können auch die reducirenden Eigenschaften des Zinnchlorürs dienen (vgl. S. 577). Die Bleisalze zeichnen sich durch ihren süsslichen Geschmack und durch die Fällbarkeit mit Schwefelsäure und mit Chromsäure aus, wodurch sie sich den alkalischen Erden nähern; zur quantitativen Bestimmung dient mit Vorliebe das in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol sowie in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat. Wismuth ist durch seine Fällbarkeit aus seinen nicht allzu viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen durch Wasser ausgezeichnet. Am besten dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf: bei Gegenwart von Wismuth trübt sich diese concentrirte Lösung auf Zugabe von mehr Wasser entweder ohne Weiteres, oder doch wenn man etwas Chlorammoniumlösung zufügt; es fällt dann alles Wismuth als Oxychlorid $BiOCl$. Von dem Blei unterscheidet sich das Wismuth noch durch die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Alkalilauge und durch die Sprödigkeit des bei der Reduction auf Kohle vor dem Löthrohre erhaltenen Metallkornes. Die Silbersalze sind durch die Fällbarkeit ihrer Lösungen durch Salz-

säure scharf charakterisirt; das Chlorsilber dient auch allgemein zur quantitativen Bestimmung des Silbers. Um jede Verwechslung mit anderen schwer löslichen Chloriden (Quecksilberchlorür, Thalliumchlorür, Kupferchlorür, Antimonoxychlorid, Wismuthoxychlorid) auszuschliessen, kocht man das Chlorsilber mit verdünnter Salpetersäure, wobei es ganz unverändert bleibt, digerirt es mit Ammoniak, wobei es leicht in Lösung geht, und fällt es aus dieser Lösung mit Salpetersäure als unverändertes Chlorsilber oder mit Jodkalium als gelbes Jodsilber heraus. Die Kupfersalze verrathen sich schon in sehr kleiner Menge durch die beim Uebersättigen mit Ammoniak auftretende intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz von Cyankalium verschwindet. Aus der so entfärbten Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr fällbar, was man zur Scheidung des Kupfers vom Cadmium benutzt. Aber auch mit dem Zink, dem Nickel, dem Kobalt hat das Kupfer so mannigfache Analogien, dass seine scharfe Trennung von anderen Metallen keineswegs immer eine einfache Aufgabe ist.

Eine gute Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers liefert die Fällung ammoniakalischer Kupfersalzlösungen durch Acetylen; auch die Trennung des Kupfers vom Zink verläuft quantitativ, wenn zu der Mischung beider Salze vor der Ausfällung schweflige Säure zugegeben wird; Zinksalze werden weder durch Acetylen gefällt noch bei der Fällung des Kupfers mitgerissen (Söderbaum).

Gruppe der Edelmetalle.

Gold, Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium.

Die Edelmetalle Gold und Platin verbinden mit einem rein metallischen Charakter, hohem Metallglanze, mit Hämmerbarkeit, Schweissbarkeit, hervorragend hohem specifischen Gewicht und ausserordentlich niedriger specifischer Wärme eine so grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wie wir sie in ähnlicher Weise sonst nur bei einigen Metalloiden (Graphit, Silicium) finden. Vor allen Elementen sind sie durch Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer ausgezeichnet; bei keiner Temperatur wirkt Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf chemisch auf diese Edelmetalle ein. Bei fünf weiteren, sehr seltenen Elementen, die sich in ihrem Vorkommen und bis zu einem gewissen Grade auch in ihren Eigenschaften eng an das Platin anschliessen, dem Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, finden sich diese Kriterien der Edelmetalle doch in weniger reinem Grade ausgeprägt. Das Iridium und das Rhodium, gegen Säuren und gegen Halogene noch widerstandsfähiger als das Gold und

das Platin, zeigen bereits einen so ausserordentlich hohen Schmelzpunkt, dass die Möglichkeit, diese Metalle technisch zu verarbeiten, dadurch sehr stark verringert wird; Osmium und Ruthenium sind ganz unschmelzbar und nähern sich den Metalloiden auch darin, dass sie nur im compacten Zustande den atmosphärischen Einflüssen widerstehen, beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennen und dabei in äusserst flüchtige sauerstoffreiche Oxyde von saurem Charakter übergehen. Das Palladium endlich nähert sich in seiner Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren dem Silber; wie dieses ist es in Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt flüchtig.

Gold.

Synonyma: χρύσος (Chrysos); Aurum (lat.); Sol (alchemistisch); Or (franz.).

Zeichen Au. Atomgewicht Au = 195,74. Specifisches Gewicht 19,33 bei $17^1/_2{}^0$. Schmelzpunkt 1075°, Erstarrungspunkt 1067°. Ein- und dreiwerthig.

Vorkommen.

Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor; es begleitet, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, häufig den Quarz. Ein Quarz, welcher ein bläulichweisses Aussehen zeigt, gilt im Allgemeinen als goldfrei, während die gelblich gefärbten, mit Eisenhydroxyd durchwachsenen Quarzadern unter Umständen einen geringen Goldgehalt erwarten lassen. Grössere Flittern oder Krystalle von Gold finden sich am Quarz mit Vorliebe an verwitterte Pyritkrystalle angewachsen, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass das Gold ursprünglich in Form einer Verbindung vorhanden war und erst durch Schwefeleisen oder Ferrosulfat metallisch niedergeschlagen wurde. Bei der Zertrümmerung der Quarzmassen durch geologische Vorgänge gelangt das Gold in die Geröllmassen, Kiese und Flusssande, wo es sich infolge seiner hervorragenden Schweissbarkeit häufig zu grösseren Klümpchen zusammenballt und vermöge seines ungemein hohen specifischen Gewichtes kurzer Hand zu Boden fällt und sich so bei der Einwirkung des Wassers in mechanischer Weise bereits von den Hauptmassen des begleitenden Gebirges trennt, die von den Bergströmen viel weiter in die Ebene hinausbefördert werden. Ein ganz geringer Theil des Goldes, durch das Wasser vermöge seines Salzgehaltes gelöst, scheint freilich diesen Weg mitzumachen und findet sich schliesslich in gelöster Form im Meerwasser wieder, soweit nicht unterwegs reducirende Einflüsse die Wiederabscheidung metallischen Goldes veranlassten, wodurch ein Wachsen im Schwemmsande vorhandener Goldkrystalle durch nachträglichen Ansatz ermöglicht wurde. Auch unsere deutschen Gebirge enthalten Gold und der Sand z. B. aller von den Alpen kommenden Flüsse ist goldhaltig; am Rhein, an der Schwarza (Thüringen), an der

Donau, der Isar, dem Inn hat man gelegentlich Gold aus diesem Sande gewonnen, aber die Arbeit liefert hier nur einen kärglichen Lohn, der zu unseren verhältnismässig hohen Arbeitslöhnen meist in keinem Verhältnis steht. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde an primärer oder secundärer Lagerstätte befinden sich in Transvaal, in Australien, in Sibirien (am Ural und Altai) und in Alaska; auch in Südamerika und in Californien ist viel gediegenes Gold gewonnen worden. Ausser in freiem Zustande, kommt das Gold auch in Verbindungen und Legirungen vor, so namentlich als Tellurgold in Ungarn und Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien. In geringeren Mengen kommt es sehr verbreitet im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Arsenkies vor und geht bei der hüttenmännischen Verarbeitung dieser Schwefelmetalle in das Blei oder Kupfer, dann bei der Reinigung der unedlen Metalle in das daraus abgeschiedene Silber über. Daher enthalten alle älteren Silbergeräthe und namentlich alle älteren Silbermünzen Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt. Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen (vgl. S. 673). Die Arsenikabbrände sind mitunter so goldreich, dass sie eine Verarbeitung für sich nur um des Goldes willen lohnend erscheinen lassen (z. B. in Schlesien).

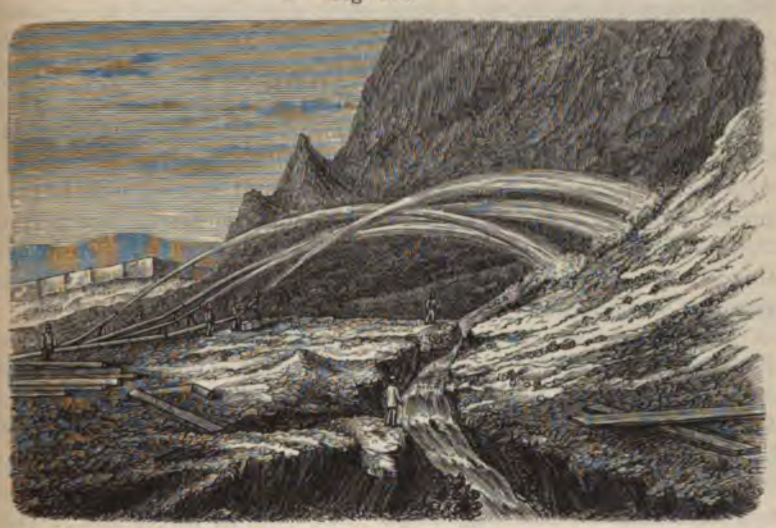
Gewinnung.

Zur Gewinnung des Goldes wird goldhaltiger Quarz gefördert, gebrochen, auf Mahlgängen in staubfeines Pulver verwandelt und mit Wasser geschlämmt. Zweckmässig setzt man bei dem Mahlen **Quecksilber** hinzu (Amalgamationsverfahren), welches das fein vertheilte, sich aus Wasser nur langsam zu Boden setzende Gold leichter aufnimmt, namentlich wenn man durch Zugabe von etwas **Natriumamalgam** (vergl. S. 526 und 751) dafür sorgt, dass sich auf dem Quecksilber keine Oxydhaut bilden kann. Nach dem Abdestilliren des Quecksilbers hinterbleibt das Rohgold. Dieselben Verfahren lassen sich auch verwenden, wo sich das Gold an secundärer Lagerstätte befindet; in diesem Falle hat die Natur bereits vorgearbeitet und die Gewinnung des Edelmetalles erleichtert. Beistehende Figur 271 zeigt, wie man in Californien mit Hülfe starker Wasserstrahlen die goldführenden Schichten früher in sehr primitiver Weise bearbeitete; jetzt bedient man sich überall besonderer Goldwaschmaschinen, die je nach der Natur des Materials eine sehr verschiedene Construction zeigen und auf deren Einzelheiten daher nicht eingegangen werden kann. Das Amalgamationsverfahren leitet schon zu den **rein chemischen** Methoden der Goldextraction hinüber, welche eine immer steigende Bedeutung erlangen und bereits die Gewinnung grosser Goldmengen aus solchen Materialien ermöglicht haben, welche entweder bei der mechanischen Wäscherei und

beim Quecksilberverfahren überhaupt keine lohnende Ausbeute liefern, oder nach einer derartigen Behandlung noch Gold in feiner Vertheilung zurückhalten, welches nur durch Ueberführung in lösliche Goldverbindungen gewonnen werden kann. Es kommen im Wesentlichen zwei derartige Methoden in Betracht: das Chlorirungsverfahren und das Cyankaliumverfahren. Das erstere Verfahren, welches namentlich für arsenhaltige Golderze Verwendung findet, beruht auf dem Principe, das abgeröstete Material der Einwirkung von Chlorgas oder Chlorwasser auszusetzen, was in verschiedenartiger Weise geschehen kann (Process von Plattner, Méars, Newbury-Vautin, Cassel, Pollock, Munktell). Beim Auslaugen geht Goldchlorid in Lösung; metallisches Gold kann man aus dieser Lauge in sehr verschiedenartiger

Chlorirungsverfahren.

Fig. 271.



Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen.

Weise abscheiden, z. B. durch Eisenvitriolzusatz oder durch Filtriren über eine hohe Lage Holzkohle. Die Holzkohle hält aus Goldlösungen, wie schon Rumford im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtete, sämmtliches Gold zurück und nimmt dabei eine braune Farbe an. Schliesslich verbrennt man die Kohle und behält das Gold im Rückstande. Das Cyankaliumverfahren beruht auf der Thatsache, dass metallisches Gold in feiner Vertheilung durch Cyankaliumlösung aufgenommen wird. Der Cyanidprocess gestattet, das in äusserst feiner Vertheilung in den Spalten der Pyritkrystalle enthaltene Gold zu lösen, welches sich bei jedem anderen Verfahren der Gewinnung entzieht. Besondere Erfolge hat der Cyanidprocess in Transvaal, wo die Goldproduction durch den Import von Cyankalium etwa um die Hälfte des

Cyankaliumverfahren.

früheren Betrages gestiegen ist; er wird aber auch anderweitig angewandt, z. B. im Ural. Aus der Cyankaliumlösung scheidet man das Gold entweder durch Zinkspäne metallisch ab, oder man schlägt es elektrolytisch auf Bleiplatten nieder, die dann dem Treibherd (S. 660) übergeben werden.

Reindarstellung.

Das Rohgold, gleichgültig, ob es direct den Wäschereien entstammt, aus dem Amalgam oder auf dem Treibherde gewonnen ist, ein Nebenproduct der elektrolytischen Kupfer- oder Silbergewinnung (aus dem Anodenschlamme) darstellt oder nach der älteren Methode mit concentrirter Schwefelsäure als Scheidegold im Rückstande geblieben ist, enthält noch eine Anzahl von Verunreinigungen, unter denen namentlich Platin, Palladium, Silber, Rhodium, Tellur zu erwähnen sind. Hier und da reinigt man noch das Gold auf trockenem Wege durch langes Schmelzen mit Salpeter, wobei schliesslich alles Platin in Lösung gehen soll; zuverlässige Resultate liefert aber nur die Lösung des Goldes durch Königswasser, welche meist in Glaskolben in Portionen von je 1 kg Rohgold ausgeführt wird. Chlorsilber, Rhodiummetall, Zinnsäure, Sand und andere Verunreinigungen bleiben zurück; aus der Chlorgoldlösung wird das Gold mit Eisenchlorür gefällt. Aus dem Filtrate gewinnt man die übrigen Edelmetalle, soweit sie mit dem Golde in Lösung gegangen waren, durch Ausfällen mit metallischem Eisen. Das pulverförmige Gold wird eingeschmolzen und kommt in kleinen Barren in den Handel, bei denen ein Feingoldgehalt von 99,98 bis 99,99 Procent garantirt werden kann.

Eigenschaften.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur 0,1 μ (vgl. S. 5) beträgt[1]) und die Licht mit grüner Farbe durchlassen (**Blattgold**); es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 146 m langer feinster Golddraht nur 6 cg wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Es kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff nur sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. Wenn es rein ist, verändert es sich an der Luft in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart

[1]) Unter besonderen Cautelen erhielt Faraday sogar Goldblättchen von nur 5 $m\mu$ Dicke (vgl. Tafel IV, S. 728).

von **Mangansuperoxyd** aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich bei Gegenwart von Wasser oder auch von Aether im zugeschmolzenen Rohre mit Jod erhitzt, zu Goldjodür auf. Auch durch blosse Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Aether.

Geschichtliches und Statistisches.

Das Gold ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, ist aber erst seit der Mitte des 19. Jahrhunderts in solchen Mengen producirt worden, dass es ein allgemeines Verbrauchsmetall und die Grundlage unserer Geldwährung werden konnte. Im Jahre 1848 wurden die Goldlager von Californien entdeckt, welche an Reichthum alle früher bekannten Goldfundstätten zusammengenommen weit übertrafen; die Gesammtausbeute an Gold erreichte in Californien bis 1893 einen Werth von 5240 Millionen Mark, wobei sich die merkwürdige Thatsache ergab, dass trotz des grossen Angebotes der Kaufwerth des Goldes durchaus keinen Rückgang erlitt. Gegenwärtig ist die Production in Californien zurückgegangen und beträgt, da die neuen chemischen Extractionsverfahren dort nur schwierig Eingang finden und die anfangs zutage liegenden groben Goldvorkommnisse im Laufe der letzten 50 Jahre natürlich ausgebeutet sind, nur etwa 50 Millionen Mark jährlich. Dafür sind andere Goldproductionsstätten in den Vordergrund getreten, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt.

Jährliche Goldausbeute in Tonnen.

Jahr	*Australien*	*Transvaal*
1890	125	14
1894	174	64
1895	180	78

Die von Australien und Transvaal zusammen im Jahre 1895 producirte Goldmenge entspricht also einem Werthe von fast 710 Millionen Mark, so dass der Ertrag von Californien gegen die neuen Goldländer sehr zurücktritt, zumal wenn man bedenkt, dass die Hauptfortschritte bezüglich der chemischen Goldextraction in Transvaal erst seit dem Jahre 1895 gemacht worden sind. Auch die Production von Sibirien, der Russland seine grossen Goldvorräthe und seine im Jahre 1897 eingeführte Goldwährung verdankt, dürfte diejenige von Californien bereits überflügelt haben und ist bei den dort üblichen sehr niedrigen Arbeitslöhnen noch einer grossen Entwickelung fähig, da die dortigen Goldfelder zwar nicht sehr reich sind, aber in einer Ausdehnung von vielen Quadratkilometern bei fleissiger Arbeit eine gleichmässige Rente abwerfen müssen und in endlicher Zeit nicht erschöpft werden können. Im Januar 1897 wurden endlich am Klondykefluss in Alaska (Nordwestamerika) grosse Goldfunde gemacht; in den drei Sommermonaten des Jahres 1897 erreichte die Ausbeute den Werth von etwa 80 Millionen Mark. Das Verhältnis der jährlichen Gesammtproduction an Gold zu der jährlichen Gesammtproduction an Silber ergiebt sich aus nachstehender Tabelle.

Weltproduction an Gold und Silber im jährlichen Durchschnitt (in Tonnen zu 1000 kg).

Jahr	*Gold*	*Silber*
1800/50	23	645
1851/80	187	1450
1881/90	160	3080
1891/95	235	4730
1896/98	gegen 400	ca. 5000

Legirungen.

Gold legirt sich leicht mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Kupfer, Silber. Die Legirungen mit **Cadmium** sind durch eine grüne Farbe ausgezeichnet; ein Goldamalgam Au_2Hg_3 kommt krystallisirt in Californien vor. Technische Bedeutung besitzen namentlich die Legirungen des Goldes mit **Kupfer** (Rothgold) und mit Silber (Gelbgold, Elektrum), denen man bisweilen zur Erzielung eines grünlichen Tones noch Cadmium zusetzt. Namentlich ein Zusatz von Kupfer zum Golde macht das ungemein weiche Edelmetall härter und daher gegen mechanische Abnutzung widerstandsfähiger, ohne doch, wenn er sich in mässigen Grenzen hält, die werthvollen Eigenschaften des Goldes sehr erheblich zu beeinträchtigen. So zeigt z. B. die als edelstes Gebrauchsmetall verwendete Legirung von 90 Procent Gold mit 10 Procent Kupfer noch fast vollkommen unverändert die schöne Farbe, den hohen Glanz und die hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse, welche das reine Edelmetall auszeichnet; ihr kommt auch noch der **warme Griff** (sehr niedrige specifische Wärme) zu, welcher goldene Gebrauchsgegenstände für das Gefühl so einschmeichelnd und angenehm macht. Bei den ordinären Schmuckgegenständen, die neben Gold viel unedles Metall enthalten, gehen freilich diese werthvollen Eigenschaften grösstentheils verloren.

Verwendung.

Früher wurde die Hauptmenge des gewonnenen Goldes zu Münzzwecken verbraucht, und auch jetzt ist dies noch eine der wichtigsten Verwendungen des edlen Metalles. Bezüglich der Goldmengen, welche einerseits für die Münze, andererseits für industrielle Zwecke benutzt werden, ist jedoch in der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine sehr bemerkenswerthe Verschiebung eingetreten, wie aus folgenden Vergleichszahlen ersichtlich wird.

Verbrauch an Gold für Münzzwecke und für Industriezwecke.

Jahr	*Münze*	*Industrie*
1831/50	42 Tonnen	19 Tonnen
1851/70	32 „	32 „
1871/80	73 „	41 „
1881/85	23 „	70 „

Mit der gewaltigen Productionssteigerung in den letzten Jahren (auf ca. 400 Tonnen, vgl. vorige Seite) hat freilich der industrielle Consum nicht Schritt gehalten, da die werthvollen Eigenschaften des reinen Goldes gegenüber den ordinären Goldlegirungen noch nicht genügend bekannt sind. Immerhin wird gerade durch den namhaften Bedarf an Gold für die Zwecke der Industrie und Goldschmiedekunst (100 bis 120 Tonnen im Jahre) ein gleichmässiger Kaufwerth der Goldmünzen gewährleistet. Goldwährung besitzt Deutschland seit dem Jahre 1873; von anderen Ländern hat England seit 1816, Russland seit 1897 die reine Goldwährung. Auch in Frankreich, Ungarn und den Vereinigten Staaten von Amerika wird viel Gold ausgeprägt. Die Goldmünzen aller Culturstaaten mit Ausnahme Englands haben den gleichen Feingoldgehalt von 900/1000; unsere Goldmünzen bestehen aus 90 Procent Gold und 10 Procent Kupfer. Die Goldwährung bedeutet einen ausserordentlichen Fortschritt in dem Zahlungsmodus gegenüber dem früher vielfach üblichen

Eintausche von Waaren gegen weniger edle Metalle; denn 364 g Feingold haben dieselbe Kaufkraft (1000 Mark) wie $12^1/_2$ kg Silber oder 1000 kg Kupfer.

Gewicht der deutschen Geldstücke.

Zahl	Pfennigstücke	Gewicht	Zahl	Markstücke	Gewicht
1	Ein (Kupfer) . . .	2 g	9	Ein (Silber) . . .	50 g
3	Zwei „ . . .	10 „	9	Zwei „ . . .	100 „
2	Fünf (Nickel) . .	5 „	9	Fünf „ . . .	250 „
1	Zehn „ . .	4 „	1	Fünf (Gold) . . .	2 „
9	Zwanzig (Silber) .	10 „	1	Zehn „ . . .	4 „
9	Fünfzig „ .	25 „	1	Zwanzig „ . . .	8 „

Vergoldung.

In der Industrie wird das Gold ausser zu Schmucksachen auch sehr vielfach zur Herstellung von Goldüberzügen verwandt, welche auf dem verschiedenartigsten Material hergestellt werden und den betreffenden Gegenständen nicht nur das schöne Aussehen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse verleihen, welche den echten Goldwaaren eigen ist. Nicht nur Schmucksachen, sondern auch Präcisionsinstrumente aus unedlem Metall werden daher vielfach vergoldet. Ausser der Goldplattirung, durch welche ein relativ dicker Ueberzug auf anderem Metalle erzeugt wird, kommen die älteren Methoden der Vergoldung (Vergoldung durch Blattgold, Feuervergoldung durch Auftragen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen, kalte Vergoldung durch Einreiben mit fein vertheiltem Golde oder mit ätherischer Goldchloridlösung) kaum mehr in Betracht gegenüber der wichtigen und rationellen Methode der galvanischen Vergoldung. Diese beruht auf dem Princip, den zu vergoldenden Metallgegenstand als Kathode in ein Goldcyanidcyankalium enthaltendes Bad einzutauchen, in welchem als Anode ein Goldblech benutzt wird.

Porcellanvergoldung.

Sehr erhebliche Mengen von Gold (rund 3000 kg im Jahre) finden auch zur Vergoldung von Porcellan und Glas Verwendung, und zwar in Form von Glanzgold oder von Polirgold. Dies sind sehr eigenthümliche schwefelhaltige organische Goldverbindungen, welche im Jahre 1830 von Kuehn in Meissen entdeckt worden sind; ihre Darstellung blieb lange ein Geheimnis. Sie haben die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen zu schmelzen und bei hoher Temperatur ohne kohligen Rückstand zu verdunsten, wobei das Gold in Form eines glänzenden Ueberzuges auf dem Porcellan hinterbleibt (vgl. auch S. 716).

Verwendung in der Medicin, Photographie und Glastechnik.

Zu arzneilichen Zwecken finden Gold und Goldsalze kaum mehr Anwendung; Reste des früheren Glaubens an die wunderthätige Heilwirkung des Goldes und der Bestrebungen zur Herstellung eines „*Aurum potabile*“ sind das in Arzneischränken als Seltenheit zu findende Goldchloridchlornatrium und das noch in grösseren Quantitäten consumirte „Danziger Goldwasser“. Goldsalze finden auch Anwendung in der Photographie zum Tonen der Bilder; in der Färberei könnten bei der grossen Färbekraft des Goldes Goldsalze ebenfalls recht wohl Verwendung finden, wenn der Preis nicht ein Hindernis bildete. In der That dient bei der Glasfärberei seit Kunkel das Gold an Stelle des Kupfers zur Erzeugung von Silicaten in hervorragend schöner rother Nüance.

Goldoxyde, Goldhydroxyde.

Goldoxydul Au_2O ist ein braunviolettes Pulver, welches durch Salzsäure in metallisches Gold und lösliches Goldchlorid zerlegt wird; auch Goldoxyd Au_2O_3 ist ein ziemlich unbeständiges, schwarzbraunes Pulver. Beide Oxyde werden durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde auf 100 bis 200° erhalten. Das Goldhydroxydul $AuOH$ fällt aus eiskalten, durch wässerige, schweflige Säure entfärbten Goldsalzlösungen mit Kalilauge als dunkelvioletter, in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe löslicher Niederschlag. Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ hinterbleibt beim Behandeln des durch Kochen von Goldchlorid mit Magnesia erhaltenen braunen Niederschlages mit Salpetersäure als gelbrothes Pulver.

Aurate.

Goldoxyd und Goldhydroxyd lösen sich in Alkalien zu den sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten. Dieselben sind nach der Formel AuO_2M (wobei M ein einwerthiges Metall bedeutet) zusammengesetzt und leiten sich von einer hypothetischen Metagoldsäure $AuO{-}OH$ ab.

Kaliumaurat.

Kaliumaurat, $AuO{-}OK + 3\,H_2O$, krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch; durch mehrere Metallsalze werden aus ihnen unlösliche Aurate gefällt.

Gold und Stickstoff.

Knallgold, AuN_2H_3 oder $HN{=}Au{-}NH_2$, bildet sich neben anderen Goldstickstoffverbindungen beim Fällen von Goldsalzen mit Ammoniak und wird am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd dargestellt. Es bildet ein olivengrünes Pulver und explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt.

Schwefelgold.

Durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte bildet sich Schwefelgold als ein braunschwarzer Niederschlag von nicht ganz constanter Zusammensetzung; es ist in Schwefelnatrium leicht löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum erhält man ein Doppelsalz des einwerthigen Goldes von der Zusammensetzung $Au_2S + 2\,Na_2S + 20\,H_2O$.

Tellurgold.

Tellurgold Au_2Te_3 findet sich in Verbindung mit Tellursilber als Schrifterz, nach der Formel $Ag_2Te + Au_2Te_3$ zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

Goldchlorür.

Goldchlorür $AuCl$ entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid, und stellt ein schmutzigweisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim Glühen zerfällt es in seine Elemente. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Chlorid und Metall.

Goldchlorid.

Goldchlorid $AuCl_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Goldpulver bei 200°. Es ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe, und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadel-

förmige Krystalle, $HAuCl_4 + 4 H_2O$; diese Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure bildet das unter dem Namen „Goldchlorid" im Handel befindliche Präparat, welches beim Erhitzen neben Wasser und Salzsäure auch Chlor verliert und ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zurücklässt. Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkel purpurfarben; durch die meisten reducirenden Agentien wird das Gold aus dieser Lösung als hell bronzebraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen (Acetylen).

Gold-chlorid-chlor-wasserstoff-säure.

Die Goldchloridchlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$ bildet gut krystallisirende Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, sowie mit den meisten organischen Basen; diese Salze werden auch als „Doppelsalze" der entsprechenden Chloride mit Goldchlorid bezeichnet.

Goldpurpur.

Unter der Bezeichnung Goldpurpur versteht man ein Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat von wechselnder Zusammensetzung, welches in der Porcellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben sowie zur Darstellung des Goldrubinglases Anwendung findet. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Platin.

Zeichen Pt. Atomgewicht Pt = 193,41. Specifisches Gewicht 21,48. Schmelzpunkt 1775°. Zwei- und vierwerthig.

Vorkommen.

Das Platin findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt. Es stellt meist kleine, stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von 1 bis 8 kg Gewicht und meist sehr unregelmässiger Form (vgl. Figur 272, a. f. S.) aufgefunden worden. Die Hauptproductionsstätte des Platins ist der Ural; Californien, Brasilien, Borneo (Jahresausbeute 300 bis 400 kg), Domingo und Australien liefern weit geringere Mengen.

Platinerzmetalle.

Gewinnung.

Das Platinerz wird nirgends an primärer Lagerstätte gewonnen, sondern nur aus den Eluvionen oder den Alluvionen des zu Schutt oder Sand zerfallenen Gesteins; man bedient sich lediglich eines mechanischen Waschverfahrens.

Reindarstellung.

Das von dem begleitenden tauben Gestein und auch von den schweren Nebenmineralien (Chromeisenstein, Titaneisen, Magneteisen, Bleiglanz) durch Abschlämmen befreite Platinerz enthält meist zwischen 73 und 86 Procent Platin; der Rest besteht nicht allein aus den

selteneren Platinmetallen, sondern es ist regelmässig auch Eisen und häufig Gold darin. Eine exacte Scheidung ist auf hüttenmännischem, sowie überhaupt auf trockenem Wege nicht möglich. Zur Gewinnung reinen Platins behandelt man vielmehr mit Königswasser, am besten in Glasretorten unter 1 bis 3 m Wasserdruck (der Ueberdruck be-

Fig. 272.



Platinerzklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nischni-Tagil 1894.

schleunigt die Lösung), wobei allmählich alles Platin in Lösung geht, die übrigen Edelmetalle aber nur theilweise. Aus der Lösung wird durch concentrirte Salmiaklösung das Platin als schwer lösliches Ammoniumplatinchlorid gefällt; der gelbe Niederschlag wird in einer Filterpresse ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Das Platin hinterbleibt in poröser Form als Platinschwamm, welcher im Kalktiegel durch das

Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Operationen ist es doch keineswegs leicht, das Platin so in chemisch reinem Zustande zu erhalten, denn die seltenen Edelmetalle, obwohl in ihren analytischen Eigenschaften vom Platin weit verschieden, ändern ihr Verhalten bei Gegenwart von Platin ausserordentlich und besitzen grosse Neigung, das Platin zu begleiten. So löst sich z. B. das in Königswasser an sich ganz unlösliche Rhodium, und ebenso auch das Iridium in Königswasser auf, wenn es mit Platin legirt ist. Namentlich macht es Schwierigkeiten, das Platin vollkommen vom Iridium und Ruthenium zu scheiden; iridiumhaltiges Platin ist technisch noch verwendbar, aber ruthenhaltiges oder osmiumhaltiges zeigt die äusserst unangenehme Eigenschaft, beim Glühen an der Luft unter Abdunsten von Ruthentetroxyd oder Osmiumtetroxyd an Gewicht ständig abzunehmen. Ein Iridiumgehalt des Platinsalmiaks verräth sich durch die viel dunklere Farbe des Niederschlages, selbst Spuren des an sich schwarzvioletten Iridiumsalmiaks färben den Platinsalmiak roth. Indem man die Königswasserlösung des Platinerzes zur Trockne dampft und den Rückstand auf 125° erhitzt, bewirkt man die Abscheidung des Eisens als basisches Salz, Iridium und Palladium gehen in niedere Chloride über und nunmehr fällt durch Salmiaklösung das Platin hellgelb in wesentlich reinerer Form. Um das Platin absolut chemisch rein zu erhalten, muss aber der rohe Platinschwamm nochmals in Königswasser gelöst und die Fällung mit Salmiak in nicht zu concentrirter Lösung wiederholt werden.

Eigenschaften.

Das metallische Platin hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweissten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher; ebenso weich, als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohem Grade geschmeidig, hämmerbar, schweissbar und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen; es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthvoll macht. Es schmilzt aber in einem Kalktiegel mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt es auch zum Wasserstoffgase, insofern es nämlich im rothglühenden Zustande

für dieses Gas leicht durchdringlich ist, während es andere Gase, wie z. B. Sauerstoff, nicht hindurchgehen lässt.

An der Luft verändert es sich nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Geringsten angegriffen. Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platingefässen für die praktische Chemie, deshalb dampft man z. B. die Kammersäure in Platinkesseln ein (S. 266), verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in Münzscheidereien u. s. w. Von Königswasser aber wird es leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefässe stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird daher sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platintiegel nicht zwischen Kohlen erhitzen.

Platinschwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Drucke sich zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält es in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Platinmohr.

Platinmohr, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt, ist metallisches Platin im Zustande noch viel feinerer Vertheilung. Der Platinmohr wird durch Reduction von Platinverbindungen auf nassem Wege, meist durch Reduction mit organischen Verbindungen (Weingeist, Zucker, Formaldehyd) in alkalischer Flüssigkeit erhalten.

Man löst nach Loew 50 g Platinchlorid in 50 ccm Wasser, fügt 70 ccm 40 procentige Formaldehydlösung und dann unter Umrühren und Abkühlen 50 g Aetznatron (in 50 ccm Wasser gelöst) hinzu. Der grösste Theil des Platins scheidet sich sofort aus, so dass nach zwölfstündigem Stehen nur noch geringe Mengen von Platin sich in Lösung befinden. Filtrirt man ab und wäscht das rückständige Platin mit Wasser aus, so geht, sobald das Platin fast rein ist, eine tiefschwarze Flüssigkeit durch das Filter. Man unterbricht alsdann das Auswaschen und setzt dasselbe erst nach einiger Zeit fort, bis alles Chlornatrium entfernt ist. Der Platinmohr wird abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften des fein vertheilten Platins.

Das Platin im fein vertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platin-
hwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, nament-
h für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina
uerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption befähigt das fein
rtheilte Platin, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei ge-
öhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des
asserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefel-
ure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in
zterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im
mpacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem
hen Grade, diese Fähigkeit zu. Hierauf beruht das Phänomen, welches
e Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's Glühlampe.

Bringt man über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Ge-
enge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe (Figur 273)
ne Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe
und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere
rt zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether
rtwährend oxydirt, und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die
nreicht, um das Platin glühend zu erhalten. Man kann diesen Ver-
ch auch in der in Figur 274 versinnlichten Weise modificiren. Am
oden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Papp-
heibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt und dann
ittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf
s Glas aufgesetzt. Die
irale fährt fort zu
ühen. Auch in dem
nem nicht angezünde-
n Bunsenbrenner ent-
römenden Gasgemisch
räth eine erhitzte Pla-
nspirale oder ein heisses
innes Platinblech zum
lühen, indem es den
uftsauerstoff auf das
euchtgas überträgt.
iese Wirkungen des
atins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, gehören in die
ruppe der katalytischen oder Contactwirkungen.

Fig. 273. Fig. 274.

Davy's Glühlampe.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahr-
nderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande
ehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aus-
hens Platina, von dem spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte
1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von
ollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium
sselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Tennant,
ollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während

H. St. Claire-Déville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben.

Anwendungen.

Von 1828 bis zum Jahre 1845 verwerthete Russland die reichen Platinvorkommen im Ural zu Münzzwecken; diese Verwendung musste aber aufgegeben werden, da das Platin bezüglich seines äusseren Ansehens mit den bestechenden Eigenschaften des Goldes nicht wetteifern kann. Platin ist dagegen ein hervorragend werthvolles Gebrauchsmetall für chemische und elektrochemische Zwecke, es dient zur Anfertigung chemischer Geräthe (Tiegel, Schalen, Blech, Draht), zur Anfertigung von Retorten für Schwefelsäureconcentration, Schwefelsäuredestillation und Flusssäuredarstellung; in Form von Drahtnetz als chlorfestes Anodenmaterial in elektrolytischen Betrieben und in Form von Draht als rostsichere, gegen schmelzendes Glas beständige Stromzuleitung bei Glühlampen. Auch Platinsalze werden nicht nur in der chemischen Analyse (Kalibestimmung), sondern auch in der chemischen Technik sehr vielfach gebraucht, z. B. in der Photographie zur Erzeugung von Lichtbildern in hervorragend schönen, an Stahlstiche erinnernden Tönen und in der Keramik zur Verzierung des Porcellans. Silber und Aluminium werden beide von schmelzendem Glase angegriffen und daher kann man eine beständige „Versilberung" auf Porcellan oder ähnlichem Material nur mit Hülfe von Platin erreichen.

Wegen der Unbeständigkeit des Silbers an der Luft stellt man für bessere Zwecke statt der Silberspiegel auch Platinspiegel auf Glas her. Platinverbindungen dienen auch zur Anfertigung unzerstörbarer Tinten. Die Eigenschaft des Platinschwamms und des Platinschwarz, Oxydations- und Verbrennungserscheinungen einzuleiten, findet Verwendung bei dem Döbereiner'schen Feuerzeug (S. 136), bei Räucherlampen und bei der Darstellung von Schwefeltrioxyd (S. 261). Ausser Porcellan und Glas werden natürlich auch Metalle mit Platin überzogen, um ihnen äusserlich die werthvollen Eigenschaften dieses Edelmetalles zu verleihen, und zwar geschieht das Platiniren auf galvanischem Wege durch Elektrolyse von Platincyandoppelsalzen mit Platinanode. Gegenstände, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden und doch stets eine oxydfreie Oberfläche besitzen müssen, wie z. B. Blitzableiterspitzen, werden mit Platinblech plattirt.

Production und Preis des Platins.

Die Unersetzlichkeit des Platins für diese vielfachen technischen Verwendungen bedingt einen regelmässigen, von dem geforderten Preise ziemlich unabhängigen jährlichen Absatz; diesem steht aber eine sehr ungleichmässige, wesentlich von der Niederschlagsmenge auf dem Ural abhängige Production gegenüber. In regenreichen Jahren kann viel Platin gewaschen werden, in trockenen Jahren wird sehr wenig producirt; im Durchschnitt beträgt die Jahresproduction im Ural etwa 3000 kg (1890 nur 1392, 1891 aber dafür 4226 kg) und in den übrigen Ländern zusammengenommen bis jetzt noch nicht 1000 kg, denn im Altai wird noch gar kein Platin gewaschen, die

ɔrigen bisher entdeckten Vorkommnisse sind arm und aus den Laugen der ɔldproduction ist die Ausbeute an Platin auch nicht beträchtlich. Auf den uldener Hütten z. B., wo das in Sachsen gewonnene Gold für Münzzwecke ɾreinigt wird, und zwar noch nach dem alten hüttenmännischen Verfahren ɪrch Schmelzen mit Salpeter, werden als Nebenproduct jährlich nur bis 2 kg Platin erhalten. Infolge der unregelmässigen und im Vergleich it der jährlichen Goldernte sehr geringen Production an Platin ist nun der reis des Platins ein ganz ausserordentlich wechselnder, da grössere Vorräthe ı dem Edelmetall, wie sie doch von Gold überall in Form von Schmuckchen und Münzen vorhanden sind, nirgends aufgehäuft werden und die ıbriken sich beeilen, das mehr oder weniger vollständig gereinigte Platin schnell als möglich dem Gebrauch zu übergeben. So war der Preis des ıtins im Jahre 1893 1800 Mark für das Kilogramm, sank 1895 auf ‹0 Mark und stieg dann wieder rapid mit der ausgedehnteren Verwendung ɪs Platins zu elektrotechnischen Zwecken.

Platin-legirungen.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die eisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in atingefässen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht duciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Giesst man auf eine ühende Platinplatte geschmolzenes Gold, so verbinden sich beide etalle an der Berührungsfläche so innig mit einander, dass man durch ɪswalzen der Platte ein goldplattirtes Platinblech erhält, welches r Schwefelsäureconcentration an Stelle von reinem Platin mit Voreil Verwendung findet, da das Gold gegen siedende Schwefelsäure ɪständiger ist als Platin.

Oxyde des Platins.

Die Oxyde des Platins, das grauviolette Platinoxydul PtO und das ɪwarze Platinoxyd PtO_2, werden durch gelindes Erhitzen der entrechenden Hydroxyde erhalten. Platinhydroxydul $Pt(OH)_2$ fällt aus r Lösung von Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 in Wasser (1:12) durch ɔchen mit der berechneten Menge Natronlauge als schwarzes Pulver, ɪlches mit starken Basen unlösliche, mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure ɪd schwefliger Säure aber lösliche Salze bildet. Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ llt aus der beim Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge entstehenden üssigkeit mit Essigsäure als weisser, sich leicht gelb bis rostbraun färbender ederschlag; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und lässt ɪh etwa mit der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ (S. 657) vergleichen.

Platin und Wasserstoff.

Metallisches Platin absorbirt nascirenden Wasserstoff und bildet ɪmit eine Legirung, welche aus Silbersalzen metallisches Silber ausllt; die Neigung des Platins zur Aufnahme von Wasserstoff ist jedoch heblich geringer als diejenige des Palladiums (vgl. S. 125 u. 714).

Platin und Stickstoff.

In Salpetersäure löst sich Platinhydroxyd im Gegensatz zur Zinnure zwar auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser ähnlich wie ismuthsalz wieder heraus. Beständiger ist die Verbindung des zweiɪrthigen Platins mit salpetriger Säure: das Wasserstoffplatotrit $H_2Pt(NO_2)_4$, welches mit Alkalien, alkalischen Erden und ɪhwermetallen gut krystallisirende Salze bildet.

Platinbasen.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren die grösste Analogie mit Ammoniumbasen zeigen. Durch Ersetzung der Säurereste in diesen Verbindungen durch Hydroxyle entstehen aus ihnen platinhaltige Basen, welche in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien gleichen. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten chlorwasserstoffsaures Diplatosamin, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, in blassgelben Krystallen ab. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und freies Diplatosamin, $Pt(NH_3)_4(OH)_2$. Diplatosamin ist eine starke Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohl charakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze. Wird es erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin, $Pt(NH_3)_2O$, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Schwefelplatin.

Platinsulfür PtS bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel, sowie beim Zusammenschmelzen von Platin mit viel Schwefelkies unter Zusatz von etwas Borax; es ist grau bis schwarz und erglüht spontan beim Ueberleiten von Wasserstoffgas:

$$PtS + H_2 = Pt + H_2S.$$

Das Platinsulfid PtS_2 erhält man in reinem Zustande durch Erhitzen einer mit Schwefeldioxyd entfärbten Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 im zugeschmolzenen Rohre auf 120°; beim Glühen unter Luftabschluss geht es in das Sulfür über. In Schwefelalkalien ist es schwer löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure, leichter bei Gegenwart anderer saurer Sulfide (Sn, Sb, As) wieder gefällt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platinchloridlösungen fällt auch in der Kälte Schwefelplatin, aber meist nicht rein, sondern mit Platinmetall gemengt.

Tellurplatin, $PtTe_2$, erhält man durch gelindes Erhitzen beider Grundstoffe in fein vertheiltem Zustande und Entfernen des Ueberschusses an Tellur durch kochende Kalilauge als graues krystallinisches Pulver, in Form von Octaëdern krystallisirt erhält man es durch Schmelzen der Metalle unter einer Boraxdecke und Ausziehen der Schmelze mit kalter, verdünnter Salpetersäure.

Platinchlorür.

Platinchlorür $PtCl_2$ entsteht beim Ueberleiten von Chlorgas über Platinschwamm bei 240 bis 250°, bildet ein braunes bis blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, löst sich aber leicht in Salzsäure oder Metallchloridlösungen unter Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4, und deren Salzen.

Platinochlorwasserstoffsäure.

Die Platinochlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4, entsteht auch durch Reduction der Platinichlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, sowie durch Reduction von Baryumplatinchlorid mittelst Baryumdithionat nach der Formel:

$$BaPtCl_6 + BaS_2O_6 + 2H_2O = H_2PtCl_4 + 2BaSO_4 + 2HCl.$$

[M]it Kohlenoxyd verbindet sich Platinchlorür direct in drei Verhältnissen:

$CO + PtCl_2$, goldgelbe, bei 195° schmelzende, bei 250° sublimirende Nadeln;

$2CO + PtCl_2$, blassgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln;

$3CO + 2PtCl_2$, fester orangegelber, bei 130° schmelzender, bei 250° in $CO + PtCl_2$ übergehender Körper.

Diese Verbindungen können als Monocarbonylplatinchlorür, Di[c]arbonylplatinchlorür und Sesquicarbonylplatinchlorür bezeichnet [w]erden.

Platinchlorid.

Wasserfreies Platinchlorid $PtCl_4$ lässt sich nicht durch Auflösen [v]on Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne [o]hne Weiteres erhalten, weil die sich dabei bildende Platinchlorwasser[st]offsäure H_2PtCl_6 beim Erhitzen nicht nur Salzsäure, sondern auch [C]hlor abspaltet; dagegen kann man es durch Erhitzen der Platinchlor[w]asserstoffsäure im Chlorstrome bei 360° erhalten. Platinchlorid ist [l]eicht löslich in Wasser; seine wässerige, rothbraune Lösung wird auch [e]rhalten, wenn man das in kaltem Wasser unlösliche Silbersalz der [P]latinchlorwasserstoffsäure, Ag_2PtCl_6, mit heissem Wasser digerirt:

$$Ag_2PtCl_6 = 2AgCl + PtCl_4 .$$

[A]us der wässerigen Lösung krystallisiren grosse monokline Prismen [v]on der Zusammensetzung $PtCl_4 + 5H_2O$, welche sich nicht ohne [Z]ersetzung vollständig entwässern lassen. Mit Salzsäure und Chloriden [v]ereinigt sich das Platinchlorid langsam in der Kälte, schneller beim [E]rwärmen zu äusserst beständigen Verbindungen: der Platinchlor[w]asserstoffsäure und deren Salzen.

Platinchlorwasserstoffsäure.

Die Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 ist diejenige Verbindung, [w]elche gemeinhin als Platinchlorid bezeichnet zu werden pflegt; sie [h]interbleibt direct beim Abdampfen der Königswasserlösungen des [P]latins unter öfterem Salzsäurezusatz (zur Zersetzung von Nitroso[v]erbindungen), ist dunkel rothbraun, zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, [A]lkohol, Aether und krystallisirt mit 6 Molecülen Krystallwasser. [B]emerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit Kalium, [A]mmonium, Rubidium, Cäsium (S. 539), sowie mit sehr zahlreichen [o]rganischen Basen, auf der die vielfache Verwendbarkeit der Platin[c]hlorwasserstoffsäure in der Analyse beruht.

Kaliumplatinchlorid.

Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, fällt aus einer nicht gar zu ver[d]ünnten Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure auf Zusatz eines Kaliumsalzes [i]n Gestalt eines schön citronengelben, schweren krystallinischen Pulvers [n]ieder, welches unter dem Mikroskope sich aus kleinen Octaëdern bestehend [e]rweist. Ist in Wasser, wenngleich schwierig, löslich und krystallisirt aus [d]er wässerigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es [u]nlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von [C]hlorkalium und metallischem Platin. Wenn die Kaliumlösungen sehr ver[d]ünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das [K]aliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit

überschüssigem Platinchlorid versetzten Kaliumlösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kalium als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück.

Rubidium und Cäsiumplatinchlorid.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres (vgl. S. 631).

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniumsalze als schön gelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in heissem Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Glühen hinterlässt es Platin als sogenannten Platinschwamm; es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Natriumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid, $Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$, ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in grossen, hellrothen, triklinen Prismen. Aus einem Gemenge von Kalium- und Natriumsalzen fällt daher überschüssiges Platinchlorid nur das Kalium. Dies Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (S. 539).

Platin und Kohlenstoff.

Mit Kohlenstoff verbindet sich das Platin beim Erhitzen leicht unter Bildung einer porösen brüchigen Masse; Platingeräthschaften dürfen daher bei Abschluss der Luft nicht mit Kohle oder organischen Substanzen erhitzt werden. Mit **Cyan** bildet Platin eine Reihe von Verbindungen, so das Platincyanür $Pt(CN)_2$, den Platinocyanwasserstoff $H_2Pt(CN)_4$ und Salze, welche sich von der Platinocyanwasserstoffsäure ableiten, z. B. das Platincyankalium $K_2Pt(CN)_4 + 3\,H_2O$, das Platincyanmagnesium $Pt(CN)_4Mg + 7\,H_2O$ und das Platincyanbaryum $Pt(CN)_4Ba + 4\,H_2O$. Diese Cyandoppelsalze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit und hervorragend schöne **Fluorescenzfarben** ausgezeichnet; sie sind von Wichtigkeit für das Platiniren unedler Metalle auf galvanischem Wege (S. 706) und können auch Verwendung finden, um Kathodenstrahlen oder auch Röntgenstrahlen sichtbar zu machen, denn sie werden durch solche Strahlen zum Fluoresciren angeregt.

Das Atomgewicht des Platins ist nur um 2,33 kleiner, als dasjenige des Goldes; an das Platin schliesst sich nun ein weiteres Edelmetall an, das **Iridium**, dessen Atomgewicht wieder nur um 1,75 kleiner ist als dasjenige des Platins, an das **Iridium** aber noch das **Osmium** mit einem um weitere 2,11 Einheiten kleineren Atomgewicht. Diese vier Metalle bilden also die Gruppe der **schweren Edelmetalle**, während sich an das Silber drei weitere seltene Elemente, die **leichten Edelmetalle**, Palladium, Rhodium, Ruthenium, in ganz ähnlicher Weise anschliessen, wie Platin, Iridium, Osmium an das Gold.

	Atom-gewicht	Differenz	Specif. Gewicht	Atom-volum	Elektrische Leitfähigkeit
›ld.	195,74	2,33	19,33	10,1	45
atin	193,41	1,75	21,48	9,0	7
idium	191,66	2,11	22,42	8,6	2 ?
mium	189,55		22,48	8,4	—
lber	107,11	1,55	10,5	10,2	63
lladium	105,56	3,33	11,5	9,0	8
iodium	102,23	1,32	12,1	8,5	—
ithenium	100,91		12,26	8,2	—

Iridium.

Zeichen Ir. Atomgewicht Ir = 191,66. Specifisches Gewicht 22,42.

Vorkommen.

Das Iridium kommt im Platinerz als Platiniridium, ausserdem ›er als Hauptbestandtheil des Osmiridiums vor, welches in seinem ›rkommen nicht so eng an das Platinerz gebunden ist, vielmehr auch s selbständiges Mineral auftritt.

Reindarstellung.

Zur Darstellung des Iridiums bieten sich zwei Ausgangsmaterialien ır. Das Platiniridium geht bei der Behandlung des Platinerzes mit önigswasser in Lösung und das darin enthaltene Iridium fällt beim indampfen der nach der Abscheidung des Platins durch Salmiak-sung hinterbleibenden Lauge, falls reducirende Einflüsse ferngehalten erden, als violettschwarzer Iridiumsalmiak $(NH_4)_2IrCl_6$, der zwar hon in 20 Theilen Wasser löslich ist, aber nicht in mit Chlorammonium sättigtem Wasser. Das andere Ausgangsmaterial für die Gewinnung s Iridiums sind die beim Behandeln des Platinerzes mit Königs-asser hinterbleibenden Rückstände, in welchen sich das unveränderte smiridium befindet. Man löst das Osmiridium, weil es sich auch im ahlmörser nicht pulvern lässt, bei Glühhitze in geschmolzenem Zink ıd behandelt die entstandene Legirung mit Salzsäure; das Zink geht Lösung und die Edelmetalle hinterbleiben in Form eines zarten hwarzen Pulvers. Dieses Pulver wird innig mit Chlornatrium gemengt ıd bei mässiger Glühhitze mit Chlorgas aufgeschlossen; auch aus den augen von der Platinfällung pflegt man die seltenen Edelmetalle, sei durch Eisen, sei es auf elektrolytischem Wege, als ein feines schwarzes ulver auszufällen und kann dieses dann ebenfalls mit Chlornatrium ıd Chlorgas aufschliessen. Aus der wässerigen Lösung der Fritte llt concentrirte Salmiaklösung zuerst Iridiumsalmiak, der beim Glühen etallisches Iridium hinterlässt.

Eigenschaften.

Iridium wird als graues, unter dem Polirstahl Metallglanz anneh-endes Pulver, oder als zusammengesinterte Masse erhalten, ist sehr rengflüssig und kann nur mittelst des Knallgasgebläses (S. 139), oder,

noch leichter, mittelst des elektrischen Ofens (S. 457) geschmolzen werden. In geschmolzenem Zustande ist es dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiss, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rothgluth etwas hämmerbar.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht verwandelt es sich in Chlorid.

Iridiumlegirungen.

Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und das in den Handel gebrachte Platin ist meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Procent Iridiumgehalt noch hämmerbar und von grosser Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft hat man wiederholt eine aus 90 Procent Platin und 10 Procent Iridium bestehende Legirung für technische Zwecke, z. B. nach dem Gutachten der Pariser Metercommission für Aichmaasse (vgl. S. 8), neuerdings auch wieder für Tiegel und Schalen versuchsweise angewendet, aber damit sehr viele Enttäuschungen erlebt, da eine scharfe Scheidung des Iridiums vom Ruthenium nicht bekannt ist und ein wenn auch noch so geringer Ruthengehalt eine derartige Legirung für technische Zwecke ganz unbrauchbar macht.

Oxyde und Hydroxyde.

Iridium bildet ein Sesquioxyd Ir_2O_3 und ein Dioxyd IrO_2; ersteres ist nur als blauschwarzes Pulver, letzteres auch in metallglänzenden Nädelchen erhalten worden: diese Oxyde vertragen im Gegensatz zu denjenigen des Goldes und des Platins ein Erhitzen auf mässige Rothgluth, ja das Dioxyd lässt sich sogar durch Erhitzen des fein vertheilten Metalles im Sauerstoffstrome direct erhalten. Die entsprechenden Hydroxyde $Ir(OH)_3$ und $Ir(OH)_4$ unterscheiden sich wesentlich durch ihre Farbe: das Hydroxydul $Ir(OH)_3$ ist gelbgrün, oxydirt sich aber leicht an der Luft zu dem indigoblauen Hydroxyd $Ir(OH)_4$.

Verbindungen mit anderen Metalloiden.

Die dunkel braunrothe Lösung, welche beim Aufschliessen von Iridium mit Kochsalz und Chlorgas erhalten wird, enthält Iridiumtetrachlorid $IrCl_4$, welches rein gewonnen werden kann, indem man die braune Lauge mit Alkali fällt, den blauen Niederschlag in Salzsäure auflöst und im Vacuum unter Vermeidung von Erwärmung über 40° zur Trockne verdampft. Es ist fast schwarz, dunkelroth durchscheinend und sehr zerfliesslich; von dem Platinchlorid unterscheidet es sich ausser durch die violettschwarze Färbung seiner ziemlich schwer löslichen Doppelsalze mit den Metallen der Kaliumgruppe durch die Leichtigkeit, mit der es beim Erwärmen Chlor verliert und dabei in olivengrüne Chlorüre $IrCl_3$ und $IrCl_2$ übergeht. Das dreiwerthige Iridium bildet eine grosse Zahl von Ammoniakverbindungen, welche den Ammoniumbasen des Kobalts (S. 631), des Chroms und des Rhodiums analog sind.

Verwendung.

Das Iridium findet in Form seines Sesquioxyds Verwendung zur Erzeugung eines glühbeständigen Schwarz auf Porcellan oder Glas; durch Mischen mit Zinkoxyd erhält man graue Porcellanfarben.

Osmium.

Zeichen Os. Atomgewicht Os = 189,55. Specifisches Gewicht 22,48.

Vorkommen und Gewinnung.

Das Osmium fehlt nie im Platinerz und kommt besonders als Osmiridium vor; man gewinnt es aus den flüchtigen Destillaten, welche beim Kochen des Platinerzes mit Königswasser oder beim Erwärmen der rohen Iridiumchloridlösung mit Salpetersäure erhalten werden, auch aus den Dämpfen, welche beim Aufschliessen von Osmiridium mit Chlornatrium und feuchtem Chlor auftreten. Die Destillate können mit Salzsäure und metallischem Quecksilber oder auch mit Schwefelammonium (unter Erwärmen) gefällt werden; im ersteren Falle erhält man Osmiumamalgam, im zweiten Schwefelosmium, welche beide beim Erhitzen im Wasserstoffstrome freies Osmium hinterlassen.

Eigenschaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch glänzende poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist vollkommen unschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze unter Verbreitung eines höchst penetranten, sehr charakteristischen Geruches zu flüchtigem Osmiumtetroxyd. Auch von Salpetersäure oder von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumtetroxyd oxydirt; ja das fein vertheilte Osmium nimmt im Luftstrome schon bei ganz gelindem Erwärmen Sauerstoff auf und das äusserst flüchtige Tetroxyd sublimirt dabei.

Osmiridium.

Von den Legirungen des Osmiums ist die wichtigste das Osmiridium, welche in den Platinsanden und auch hier und da in den Goldsanden als Erz in breiten, glänzenden Blättern auftritt, welche das specifische Gewicht 18,8 bis 20,5 besitzen und ausser Iridium und Osmium noch wechselnde Mengen von Ruthenium und Rhodium enthalten. Ueber Platinosmium vgl. Seite 36.

Osmiumtetroxyd.

Das Osmiumtetroxyd (Osmiumsäureanhydrid) OsO_4 bildet farblose, glänzende Nadeln oder auch compacte, monokline Krystalle, welche bereits beim mässigen Erwärmen wachsartig erweichen, dann schmelzen und bei etwa 100° sieden. Der Dampf besitzt eine Dichte von 8,89 bezogen auf Luft = 1. Osmiumtetroxyd besitzt einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch, und greift die Respirationsorgane, sowie die Augen heftig an. In Wasser ist es leicht löslich, aus seiner Auflösung fällt bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien langsam metallisches Osmium nieder.

Die Osmiumsäure H_2OsO_4 ist im freien Zustande nicht bekannt. Osmiumsaures Kalium K_2OsO_4 erhält man, wenn eine Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem Kalium versetzt wird. Es bildet violette, in Wasser lösliche Octaëder.

Physiologische Wirkung.

Osmiumtetroxyd bewirkt sehr eingreifende Veränderungen in allen organischen Geweben, mit denen es in Berührung kommt, und ist daher ein starkes Gift. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig, erzeugen schmerzhafte Hautausschläge und Athembeklemmungen. In den Geweben, welche Osmiumsäure resorbirt haben, findet allmählich durch Ausscheidung metallischen Osmiums eine Schwärzung statt, welche namentlich im Auge verhängnisvoll werden kann. Die medicinische Verwendung des Osmiumtetroxyds oder des osmiumsauren Kaliums beschränkt sich daher auf Subcutaninjectionen bei epileptischen Anfällen. Dagegen wird die Osmiumsäure in der Histologie sehr vielfach zum Härten mikroskopischer Präparate verwendet. Die Unschmelzbarkeit des Osmiums bei Sauerstoffabschluss hat neuerdings zur Verwendung von Osmiumfäden für Svanlampen geführt.

Anwendung.

Palladium.

Zeichen Pd. Atomgewicht Pd = 105,56. Specifisches Gewicht 11,8.

Vorkommen.

Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bei Tilkerode im Harz mit Gold und Selenblei gefunden worden. In kleinen Mengen kommt das Palladium offenbar sehr verbreitet vor, denn das auf dem Treibherde gewonnene Silber ist fast nie frei davon.

Gewinnung.

Das Palladium ist am leichtesten aus dem brasilianischen Goldstaube darzustellen, welchen man mit Silber zusammenschmilzt, granulirt und mit Salpetersäure behandelt: das Palladium geht dann mit dem Silber in Lösung und kann nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure durch metallisches Zink abgeschieden werden.

Eigenschaften.

Das Palladium ist ein dem Silber in Farbe und Glanz, dem Platin in der Geschmeidigkeit ähnliches Metall. Es ist strengflüssiger als Silber, aber unter den Platinerzmetallen das am leichtesten schmelzbare. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an.

In Bezug auf die Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe, doch ist es noch leichter oxydirbar. Es löst sich in Salpetersäure auf, in Jodwasserstoffsäure und in Königswasser. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Oxyde.

Palladiumoxydul, PdO, ist eine schwarze, metallglänzende Masse, welche durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden kann; Palladiumdioxyd, PdO_2, ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladiumhydrür.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium, wie wir auf S. 124 gesehen haben, gegen Wasserstoff. Beistehende Figur 275 zeigt den von Wöhler benutzten Apparat zur Darstellung des Palladiumwasserstoffs. 2 g Palladium (Palladiummohr oder ausgeglühtes Palladiumblech) werden in *a* durch eine siedende Chlorcalciumlösung in Wasserstoff etwa auf 120° erhitzt, während durch den Apparat reines

asserstoffgas streicht; dann lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, hliesst *d*, verbindet die Spitze von *a* mit *b* und erhitzt das Palladium-hr zur Entbindung des Wasserstoffs auf freier Flamme. Nach neueren

Fig. 275.



Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler.
Palladiumrohr, *b* Gasleitungsrohr, *c* Eudiometerrohr von 100 ccm Inhalt, *d* Zuführungsrohr für Wasserstoff.

ntersuchungen von **Mond, Ramsay** und **Shields** soll das Palla-umhydrür nicht der Formel Pd_2H, sondern eher der Formel Pd_3H_2 tsprechen.

Das beträchtlichste Vermögen, Wasserstoff zu absorbiren, zeigt jenes lladium, welches aus seiner Chloridlösung durch Elektrolyse in compacter rm abgeschieden wird. Dieses Palladium, auf 100° im Wasserstoffgas-ome erhitzt, absorbirt fast sein 9000 faches Volumen Wasserstoffgas.

Palladium und Stickstoff.

Mit Ammoniak bilden die Salze des Palladiums die **Palladamine**, sische Verbindungen, welche den Platinbasen analog sind. Aus einer nmoniakalischen Palladiumlösung fällt durch Salzsäure das in kaltem asser und in verdünnter Salzsäure unlösliche, in Ammoniak leicht sliche **Palladosaminchlorid** $Pd(NH_3)_2Cl_2$, welches beim Glühen ines Palladium hinterlässt und daher zur Reindarstellung des Palla-ums benutzt wird. Das **Palladiumnitrat** $Pd(NO_3)_2$ ist leicht slich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung des Palladiums Salpetersäure in zerfliesslichen, braungelben, rhombischen Prismen, ren wässerige Lösung sich leicht unter Abscheidung eines basischen lzes zersetzt.

Palladiumchlorür.

Palladiumchlorür $PdCl_2 + 2H_2O$ hinterbleibt beim Ab-mpfen der Lösung des Palladiums in Königswasser und bildet roth-aune Krystalle; die Lösung besitzt die Eigenschaft, Kohlenoxydgas absorbiren. Das **Palladiumchlorid** $PdCl_4$ ist in freiem Zustande

nicht bekannt, weil es sofort unter Chlorgasentwickelung zerfällt. Wohl aber lassen sich Doppelverbindungen des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen herstellen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (**Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid**).

Palladiumjodür.

Aus Jodsalzen (Jodkaliumlösung) fällen Palladiumsalze alles Jod in Form des schwarzen, voluminösen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen **Palladiumjodürs** PdJ_2.

Rhodium.

Zeichen Rh. Atomgewicht Rh = 102,23. Specifisches Gewicht 12,1. Meist **dreiwerthig**.

Rhodium.

Das **Rhodium** begleitet hier und da das Gold und das Platin in sehr geringer Menge. Es ist das kostbarste aller Edelmetalle und wird seiner werthvollen Eigenschaften wegen mit mehr als dem fünffachen Preise des Goldes bezahlt. Es ist silberweiss, metallglänzend, sehr dehnbar und hämmerbar, noch strengflüssiger als Platin und widersteht der Einwirkung aller Säuren, auch derjenigen des Königswassers selbst in fein vertheiltem Zustande vollständig. Auch wenn man das Rhodium mit viel Platin legirt, bleiben diese werthvollen Eigenschaften erhalten. Eine Legirung von nur 30 Procent Rhodium mit 70 Procent Platin wird von Königswasser noch nicht angegriffen, ist immer noch höchst strengflüssig und dabei sehr geschmeidig; sie würde sich daher vorzüglich zur Anfertigung chemischer Geräthschaften eignen, wenn nicht der hohe Preis des Rhodiums diese Verwendung verhinderte. Platinlegirungen mit sehr geringem Rhodiumgehalt werden natürlich von Königswasser angegriffen, und zwar geht in diesem Falle nicht nur das Platin, sondern auch das Rhodium in Lösung. Anders verhalten sich die Legirungen des Rhodiums mit **Gold**; bei dem Lösen des Goldes in Königswasser bleibt selbst der geringste Rhodiumgehalt als schweres, schwarzes Pulver vollkommen unlöslich zurück. Steigt der Rhodiumgehalt des Goldes auf etwa 20 Procent, so wird die goldfarbene, sehr dehnbare und schwer schmelzbare Legirung in Königswasser ganz unlöslich. Wegen dieser ausserordentlichen Beständigkeit der Rhodiumgoldlegirungen spielt das Rhodium eine wichtige Rolle bei der Herstellung des Glanzgoldes (S. 699), denn nur durch Zusatz von Rhodium lässt sich ein Präparat erhalten, welches beim Glühen eine auf dem Porcellan festhaftende feuerbeständige Vergoldung hinterlässt.

Glanzgold.

Rhodiumverbindungen.

Schliesst man Rhodium mit Chlornatrium und Chlorgas auf, löst die prachtvoll rosenrothe Fritte in Wasser und versetzt mit Sodalösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade fällt sämmtliches Rhodium als lehmgelbes **Rhodiumhydroxyd** $Rh(OH)_3$. Beim Lösen des Hydroxyds in Salzsäure und Eindampfen hinterbleibt **Rhodiumchlorid**, $RhCl_3 + 4H_2O$, als

dunkelrothe, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche weder beim Erhitzen noch beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Chlor oder Salzsäure verliert; giesst man die mit concentrirter heisser Schwefelsäure erhaltene Lösung in viel Wasser, so fällt das dem violetten Chromchlorid $CrCl_3$ ähnliche wasserfreie Rhodiumchlorid $RhCl_3$ als ein rothes, in Wasser und Säuren ganz unlösliches Krystallpulver. Mit Alkalichloriden bildet Chlorrhodium charakteristische Doppelsalze, welche in ihrer Zusammensetzung an den Kryolith Na_3AlF_6 erinnern, indem sie sich auch von einer sechsfachen Halogenwasserstoffsäure ableiten. Das Natriumrhodiumchlorid $Na_3RhCl_6 + 9H_2O$ krystallisirt in grossen, stark glänzenden, tief kirschrothen, triklinen Prismen, die sich bereits in dem anderthalbfachen Gewichte Wasser auflösen und bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Mit Ammoniak, mit Pyridin und mit vielen anderen Stickstoffbasen bildet das Rhodium sehr beständige, gut krystallisirende, complexe Verbindungen, welche sehr an diejenigen des Kobalts (S. 631) erinnern.

Ruthenium.

Zeichen Ru. Atomgewicht Ru = 100,91. Specifisches Gewicht 12,26.

Das **Ruthenium** ist dem Iridium in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber eine noch viel grössere Neigung zur Oxydation und nähert sich in dieser Hinsicht dem Osmium. Es kommt sowohl im Platinerz, als auch im Osmiridium vor, meist nur in untergeordneter Menge. Das Ruthenium ist jedoch nicht so selten, wie das Rhodium. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat zahlreiche Oxyde: RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3, endlich RuO_4, welche als **Oxydul**, **Sesquioxyd**, **Oxyd**, **Rutheniumsäureanhydrid** und **Ueberrutheniumsäureanhydrid** bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein **Chlorür** $RuCl_2$, ein **Trichlorid** $RuCl_3$ und ein **Tetrachlorid** $RuCl_4$.

Geschichtliches über die seltenen Edelmetalle.

Osmium und Iridium wurden im Jahre 1803 von **Tennant** entdeckt, das Palladium im selben Jahre von **Wollaston**. Im Jahre 1804 entdeckte **Wollaston** auch das Rhodium, während das Ruthenium erst im Jahre 1843 von **Claus** aufgefunden wurde. Das Iridium verdankt seinen Namen der Vielfarbigkeit seiner verschiedenen Salze und Oxyde, das Osmium (ὀσμή, Osme, der Geruch) den seinen dem penetranten Geruch seines flüchtigen Tetroxydes, das Rhodium ist nach der rosenrothen Farbe seiner Salze (vom griechischen ῥόδινος, rhodinos, rosenroth) benannt worden.

Erkennung und Scheidung.

Von den seltenen Edelmetallen nimmt das Rhodium insofern eine Sonderstellung ein, als es nächst dem Golde am leichtesten und schnellsten durch Reductionsmittel oder durch Beizenfarbstoffe aus seinen Lösungen fällbar ist; man hat es dann nur noch von dem Golde zu trennen, was bei der Unlöslichkeit des Rhodiums in Königswasser, die durch die Anwesenheit von Gold nicht beeinflusst wird, eine sehr leichte Aufgabe ist. Auch die Scheidung des Osmiums von den übrigen Edelmetallen bietet, wenn die Aufschliessung

der Erze gelang, die meist keine leichte Operation ist, keine besonderen Schwierigkeiten; sie gründet sich auf die Flüchtigkeit des Osmiumtetroxyds. Schwieriger ist schon die Trennung des Platins vom Iridium trotz der erheblichen Löslichkeitsunterschiede ihrer Salmiakdoppelsalze, und die quantitative Scheidung des Iridiums vom Ruthenium ist noch ein ganz ungelöstes Problem. Das Palladium ist, ähnlich wie das Silber, durch mehrere unlösliche Salze sehr scharf gekennzeichnet; an dem schwarzen Jodür wird es leicht erkannt und auch die Trennung von den übrigen Edelmetallen gestaltet sich relativ einfach.

Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen.

Triaden.

Eine nähere Betrachtung der Atomgewichte lässt nahe Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente, zu ihrem chemischen Charakter, in unzweifelhafter Weise erkennen. So beobachtet man, dass gewisse chemisch sich sehr nahe stehende Grundstoffe auch ähnliche Atomgewichte haben, so z. B. folgende Gruppen von je drei Grundstoffen:

Chrom,	Nickel,	Silber,	Gold,	Blei,
Mangan,	Kobalt,	Palladium,	Platin,	Thallium,
Eisen;	Kupfer;	Rhodium;	Iridium;	Quecksilber.

Aber andere Elemente, welche ebenfalls natürliche Gruppen von je drei Gliedern (Triaden) bilden, zeigen ausserordentlich verschiedene Atomgewichte. In diesen Fällen ist das Atomgewicht des mittleren Gliedes meist annähernd das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes:

		Diff.			Diff.
Kalium	38,82	45,96	Chlor	35,18	44,16
Rubidium	84,78	47,11	Brom	79,34	46,55
Cäsium	131,89		Jod	125,89	
Silicium	28,18	43,57	Magnesium	24,18	40,73
Germanium	71,75	46,40	Zink	64,91	46,17
Zinn	118,15		Cadmium	111,08	

Wie man sieht, sind die Differenzen einander ähnlich, aber nicht völlig gleich; in jeder Reihe ist die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gliede etwas kleiner, als die Differenz zwischen dem zweiten und dritten.

Periodische Reihen.

Ordnet man ferner die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte in Reihen (periodische Reihen), so lässt sich mit dem Ansteigen des Atomgewichtes eine stufenweise Aenderung der Eigenschaften wahrnehmen. Am deutlichsten tritt dies hervor, wenn wir in der auf Seite 65 gegebenen Tabelle der Atomgewichte die beiden ersten Grundstoffe (Wasserstoff und Helium) weglassen und die folgenden 14 Grundstoffe in zwei Reihen zu je sieben Gliedern anordnen:

Li = 6,97	. . . . .	Na = 22,88	;
Be = 9,01	. . . . .	Mg = 24,18	;
B = 10,86	. . . . .	Al = 26,91	;
C = 11,92	. . . . .	Si = 28,18	;
N = 13,94	. . . . .	P = 30,79	;
O = 15,88	. . . . .	S = 31,82	;
F = 18,89	. . . . .	Cl = 35,18	.

Der Charakter dieser Elemente verändert sich mit wachsender Grösse der Atomgewichte periodisch, d. h. in beiden Reihen auf gleiche Art, so dass je zwei entsprechende Glieder beider Reihen Analoga sind und gleiche Formen von Verbindungen bilden, gleiche Werthigkeit zeigen. Bei den Elementen der zweiten Reihe, welche sich alle mit Sauerstoff verbinden, beobachten wir, dass den sieben Gliedern derselben mit dem Ansteigen der Atomgewichte sieben verschiedene Hydroxylderivate entsprechen, indem das Natrium nur ein Hydroxyl zu binden imstande ist, die folgenden Grundstoffe aber je ein weiteres Hydroxyl, bis zu dem gegen Hydroxyl in der Ueberchlorsäure (S. 310) siebenwerthigen Chlor:

$Na(OH)$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $P(OH)_5$, $S(OH)_6$, $Cl(OH)_7$.

Dieser Ordnung entspricht gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften. Ordnet man in dieser Weise sämmtliche Elemente in Reihen mit steigendem Atomgewicht ein, so erhält man ein System der chemischen Grundstoffe (a. f. S.). Es zeigt sich dabei, dass nicht nur die Hydroxyde, sondern auch die Hydrüre der Grundstoffe in ihrer Zusammensetzung periodische Regelmässigkeiten aufweisen, dass aber die Valenz der Elemente (vgl. S. 80) gegen Wasserstoff eine andere ist als gegen Hydroxyl. Gegen Sauerstoff haben einige Elemente (z. B. Natrium, Kalium, Rubidium, Baryum) wieder eine ganz abweichende Werthigkeit, so dass also die Valenz sicher nicht eine constante Eigenschaft der chemischen Atome genannt werden kann. Wohl aber sind die Eigenschaften der chemischen Verbindungen in hohem Grade von der Valenz abhängig, mit der das betreffende Element auftritt, häufig in höherem Grade, als von dem Atomgewicht. So sind z. B. Chrom, Mangan, Eisen, so lange sie dreiwerthig auftreten, dem Aluminium nahe verwandt, was durch ihre Stellung im System nicht zum Ausdruck kommt. Trotz dieser Mängel ist die Bedeutung des natürlichen Systems der Grundstoffe eine ausserordentlich hohe; es tritt darin eine doppelte Analogie zutage. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei den auf das Chrom, auf das Ruthenium, auf das Lanthan und auf das Osmium folgenden Elementen überwiegt die Analogie der Horizontalreihen und wir haben dann eine mehr oder weniger grosse Anzahl ähnlicher Elemente, die sich in ihrem Atomgewichte sehr nahe stehen. In den meisten Fällen überwiegt jedoch die Analogie der Verticalreihen, und zwar sind hier die einander analogen Elemente meist noch durch ein in seinem Atomgewicht dazwischenstehendes Element getrennt, welches einer Nebenreihe angehört.

Natürliches System der chemischen Grundstoffe.

Hydroxyde:	$M(OH)$	$M(OH)_2$	$M(OH)_3$	$M(OH)_4$	$M(OH)_5$	$M(OH)_6$	$M(OH)_7$	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrüre:	M_2H	MH	M_2H_6	MH_4	MH_3	MH_2	MH	—	—	[illegible]
	H 1,00				He 4,00					
	Li 6,97	Be 9,01	B 10,86	C 11,92	N 13,94	O 15,88	F 18,89			
	Na 22,88	*Mg* 24,18	*Al* 26,91	*Si* 28,18	*P* 30,79	*S* 31,83	*Cl* 35,18	*Ar*[1] 39,7		
	K 38,72	Ca 39,78	Sc 43,7	Ti 47,79	V 50,99	Cr 51,74	Mn 54,57	Fe 55,60	Ni 58,41	Co 58,6
	Cu 63,12	*Zn* 64,91	*Ga* 69,5	*Ge* 71,75	*As* 74,52	*Se* 78,4	*Br* 79,34			
	Rb 84,78	Sr 86,95	Y 88,28	Zr 89,9	Nb 93,3	Mo 95,26		Ru 100,91	Rh 102,23	Pd 105,56
	Ag 107,11	*Cd* 111,06	*In* 112,8	*Sn* 118,15	*Sb* 119,52	*Te?* 127	*J* 125,89			
	Cs 131,89	Ba 136,40	La 137,6	Ce 139,1	Nd 139,4	Pr 142,4	Sm 148,9			
	Gd 154,9		Tb 158,8		Er 165,0		Tu 169,4			
			Yb 171,7		Ta 181,2	W 182,7		Os 189,55	Ir 191,66	Pt 193,41
	Au 195,74	*Hg* 199,5	*Tl* 202,6	*Pb* 205,36	*Bi* 206,54					
				Th [illegible]		U 237,77				

So ist z. B. das Germanium und das Zinn dem Silicium sehr viel ähnlicher, als das Titan und das Zirkon, welche mit Cer und Thor die Nebenreihe der vierwerthigen Elemente bilden; an das Magnesium schliesst sich auf das Engste das Zink und das Cadmium, dann auch das Quecksilber an, während Calcium, Strontium, Baryum hier die Nebenreihe bilden. Die mit dem Lithium beginnende, mit Fluor schliessende Horizontalreihe ist von Mendelejeff als die Reihe der typischen Elemente bezeichnet worden; diese schliessen sich im Allgemeinen näher an die zugehörige Verticalhauptreihe, als an die Nebenreihe an. So ist der Kohlenstoff dem Silicium (Germanium, Zinn, Blei) näher verwandt als dem Titan (Zirkon, Cer, Thor), der Stickstoff steht dem Phosphor (Arsen, Antimon, Wismuth) näher, als der Vanadingruppe, der Sauerstoff und das Fluor gleichen zweifellos mehr den

[1] Das Argon, wie es als Luftbestandtheil gewonnen wird, ist noch mit geringen Mengen eines schwereren Edelgases verunreinigt, wodurch sein Atomgewicht höher als das des Kaliums erscheint; vielleicht besteht der Rest noch aus einem Gemisch sehr ähnlicher Elemente (vgl. Tafel II).

Schwefel bezw. dem Chlor, als dem Chrom und dem Mangan. Indessen ist bemerkenswerth, dass die ersten der typischen Elemente in ihrem Verhalten merkwürdig zu der nächstfolgenden Hauptgruppe hinneigen: das Lithium ahmt bezüglich der Löslichkeit (freilich nicht bezüglich der Zusammensetzung) seiner Verbindungen das Magnesium ganz täuschend nach, das Beryllium zeigt eine anomale Analogie mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium. Umgekehrt nähern sich die letzten, schwersten aller Elemente in ihren Eigenschaften den vorherstehenden Verticalreihen: das Quecksilber und das Thallium ahmen das Silber hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften einiger ihrer Verbindungen nach, das Gold folgt zwar den Alkalimetallen, insofern es ein Hydroxydul $AuOH$ und ein Chlorür $AuCl$ liefert, aber schliesst sich andererseits dem Kobalt, Rhodium, Iridium mit einem Hydroxyd $Au(OH)_3$ an; das Blei tritt mit Vorliebe zweiwerthig auf und seine entsprechenden Salze sind dann denen der alkalischen Erden zum Verwechseln ähnlich; das Wismuth bildet gern in dreiwerthiger Form basische Salze, wie das Aluminium. Das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Uran, zeigt in seinem gesammten Auftreten eine unverkennbare Unsicherheit, liefert die mannigfaltigsten Verbindungen mit stets wechselnder Valenz und scheint die ganze Schaar der Elemente nachahmen zu wollen. Dieses höchst auffällige Verhalten der letzten Glieder unseres Systems macht es sehr wahrscheinlich, dass mit dem Uran die ganze Reihe in der That zu Ende ist; die Auffindung von neuen Grundstoffen mit noch höheren Atomgewichten ist nicht zu erwarten. Wohl aber zeigt das System noch eine Reihe von Lücken, welche voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten noch ausgefüllt werden. Das rationelle Studium der seltenen Erden ist z. B. erst in neuester Zeit ermöglicht, seit grosse Mengen von Thor und Cer für Beleuchtungszwecke gefördert werden; hier sind am ersten neue Aufschlüsse zu erwarten und die Stellung der Gadolinitmetalle im System bedarf noch der Bestätigung. Auch die Stellung des Tellurs ist noch nicht sicher; vielleicht gehört es hinter das Jod und ahmt den Schwefel und das Selen nur in ähnlicher Weise nach, wie das Blei das Baryum nachahmt.

Geschichtliches.

Doebereiner machte im Jahre 1829 auf jene Gruppen sehr ähnlicher Elemente aufmerksam, welche er als Triaden bezeichnete. Im Jahre 1862 hat dann Chancourtois, 1864 Newlands Betrachtungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht angestellt, aber erst 1869 hat Mendelejeff es bestimmt ausgesprochen, dass die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Functionen ihres Atomgewichtes sind, und ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Lothar Meyer Speculationen über den gleichen Gegenstand, in denen er namentlich das Atomvolumen der Elemente der Betrachtung zu Grunde legte. Mendelejeff verdanken wir jene kühnen Voraussagungen neuer Elemente, welche später durch die Entdeckung des Scandiums, des Galliums und namentlich des Germaniums eine glänzende Bestätigung fanden. Damit schien das System, bis auf die seltenen Erden, für welche es an Scheidungsmethoden mangelt, im Wesentlichen ab-

geschlossen; in den letzten Jahren hat es aber durch die Entdeckung der Edelgase Helium und Argon eine unerwartete, sehr wichtige Ergänzung erfahren. Seit wir nun wissen, dass es Gase giebt, welche an Indifferenz mit den Edelmetallen wetteifern und daher sehr schwer zu charakterisiren sind, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass auch die zwischen Wasserstoff und Helium, sowie zwischen Helium und Lithium bestehenden Lücken noch einmal ausgefüllt werden könnten.

Elektrochemie.

Alle Metalle, d. h. alle einfachen, nicht polymerisirten Grundstoffe, deren Molecüle nur aus einem einzigen Atome bestehen (vgl. S. 42, 70, 76), leiten Wärme und Elektricität. Setzt man die Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergeben sich für andere Gebrauchsmetalle folgende Werthe:

Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und für Elektricität.

	Wärme	Elektricität		Wärme	Elektricität
Silber	100	100	Blei	8,4	10,7
Kupfer	73,2	79,3	Platin	8,4	10,3
Gold	53,2	58,5	Wismuth	1,8	1,9
Eisen	11,9	13,0			

Es ist also eine Eigenschaft der aus freien Atomen bestehenden Molecüle, diejenige Form der Bewegung, welche wir als Wärme oder Elektricität bezeichnen, von Molecül zu Molecül zu übertragen. Man nennt solche Elektricitätsleiter Leiter erster Classe. Verunreinigung stört die Leitfähigkeit der Leiter erster Classe erheblich; ebenso Erwärmung. Das Kupfer z. B. zeigt bei verschiedenen Temperaturen folgende ganz verschiedene Widerstände:

Temperatur	+ 100°	+ 21,4°	0°	− 103°	− 200°
Widerstand	5,17	3,93	3,61	2,07	0,41

Der Widerstand der Metalle nimmt also mit sinkender Temperatur sehr stark ab und wird vermuthlich beim absoluten Nullpunkt für alle wahren Metalle Null (vgl. S. 82 und 669). Offenbar übt die Wärmebewegung einen störenden Einfluss auf die Elektricitätsleitung aus; daher sind die Edelgase, deren Atome sich ganz frei bewegen, zwar auch Leiter der Elektricität (im Gegensatz zu allen übrigen, die Elektricität sehr schlecht leitenden Gasen), aber kommen doch den festen und flüssigen Metallen in dieser Hinsicht nicht gleich (s. folg. Tab.).

Leiter zweiter Classe.

Eine zweite Classe bilden die nichtmetallischen Elektricitätsleiter, welche ein ganz anderes Verhalten zeigen und als Leiter zweiter Classe bezeichnet werden. Ihr Leitvermögen ist beim absoluten Nullpunkte gleich Null und scheint nur durch äussere Störungen veranlasst; bei niedriger Temperatur gering, wird es durch Wärmezufuhr oder Verunreinigung erhöht und begünstigt. Folgende Zahlen geben ein Bild von dem Widerstande eines Kohlenstabes, wie er für Glühlampen Verwendung findet:

Temperatur	+ 100°	0°	− 100°	− 182°
Ohm	3835	3953	4079	4180.

Zunahme des Leitungswiderstandes einiger Metalle und Gemische beim Erwärmen.

	Specif. Widerstand i. C. G. S.-Einheiten bei 0° C.	Procent-Zunahme 0 bis 100° C.		Zusammensetzung	Specif. Widerstand i. C. G. S.-Einheiten bei 0° C.	Procent-Zunahme 0 bis 100° C.
. . .	1,468	40,0	Aluminium-Kupfer	94 : 6	2,904	38,1
. . .	1,561	42,8	Aluminium-Titan .	—	3,887	29,0
. . .	2,197	37,7	Aluminium-Silber .	94 : 6	4,641	23,8
ium .	2,665	43,5	Gold-Silber	90 : 10	6,280	12,4
ium .	4,355	38,1	Kupfer-Aluminium	97 : 3	8,847	8,97
. . .	5,751	40,6	Kupfer-Nickel-Alu-			
. . .	9,065	62,5	minium	87 : 6,5 : 65	14,912	6,45
m . .	10,023	41,9	Platin-Rhodium . .	90 : 10	21,142	14,3
um . .	10,219	35,4	Nickel-Eisen . . .	95 : 5	29,452	20,1
. . .	10,917	36,69	Neusilber	$Cu_5Zn_3Ni_2$	29,982	2,73
. . .	12,323	62,2	Platin-Iridium . .	Pt_4Ir	30,896	8,22
. . .	13,048	44,0	Platin-Silber . . .	$PtAg_4$	31,582	2,43
m . .	17,633	39,8	Platinoid	—	41,731	3,1
. . .	20,380	41,1	Manganin	—	46,678	0,0
ilber .	94,070	38,88	Eisenmangan . . .	88 : 12	67,148	12,7
th . .	108,100	—				

Zunahme des Leitungswiderstandes beträgt also für reine Metalle d 4 Procent für jeden Grad.

Für praktische Zwecke merke man sich, dass der Widerstand eines ers von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt für Kupfer $^1/_{55}$, für sing, Eisen, Platin, Zink, Zinn etwa $^1/_{10}$, für Neusilber und ähn- e Legirungen $^1/_4$ bis $^1/_2$, für Quecksilber rund 1 (bei 0° genau 1) Ohm, für Kohle je nach ihrer mehr oder weniger graphitartigen chaffenheit 100 bis 1000 Ohm beträgt.

Geschm zene u feuchte Leiter.

Sobald die Metalle mit Metalloiden Verbindungen eingehen, werden zu Nichtleitern; im Schmelzflusse oder in wässeriger Lösung ver- en sich solche Metallverbindungen jedoch anders, hier zeigen sie gewisse Leitfähigkeit, die freilich nur einen sehr geringen Bruch- l von derjenigen des ungebundenen Metalles ausmacht; geschmol- es Chlorsilber, gelöstes Chlorkupfer z. B weisen eine Leitfähigkeit , die unter den günstigsten Verhältnissen $^1/_{100\,000}$ bis $^1/_{1\,000\,000}$ der fähigkeit des in der Schmelze oder in der Lösung enthaltenen allischen Silbers und Kupfers beträgt. Auch die Wasserstoff- bindungen sauren Charakters verhalten sich darin den Metall- bindungen ganz analog: wasserfreier verflüssigter Chlorwasserstoff,

Salze Werthe, welche höher sind als die berechneten; sie nähern sich hier und da bei sehr verdünnten Lösungen dem Doppelten des berechneten Werthes. Die wässerige Lösung selbst der allereinfachsten Salze, wie z. B. des Kochsalzes, ist also ein ganz complicirtes Gemisch, welches sowohl Molecüle des unveränderten Salzes und Wassers als auch eine ganze Reihe von elektrolytischen und hydrolytischen Umwandlungsproducten enthält.

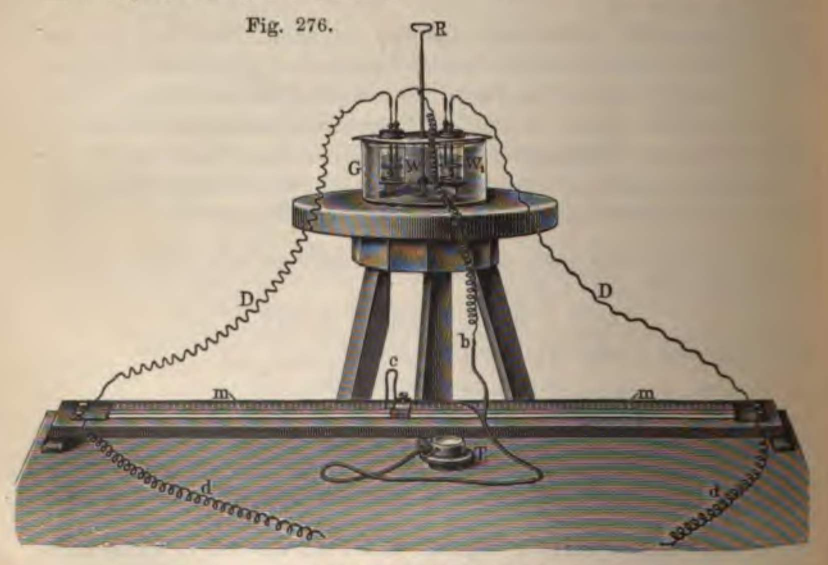
Geschichtliches.

Bereits Berzelius erkannte, dass die Affinität (vgl. S. 80) mit den elektrischen Erscheinungen nahe verwandt sei; er stellte eine elektrische Spannungsreihe der Elemente auf, welche sich aber in der Folge als unrichtig herausstellte (vgl. S. 597). Die eigenartigen Beziehungen, in welche die Elemente durch das natürliche System (S. 720) zu einander gerückt werden, sind in der That viel zu mannigfaltig, als dass man erwarten dürfte, sie bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften in eine einfache Reihe anordnen zu können, in welcher immer das folgende Element stärker elektropositiv wäre als das vorhergehende.

Telephonanalyse.

Lösen wir gleiche Gewichtsmengen ähnlicher Salze, wie z. B. Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat, Chlorkalium und Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium oder Bromkalium und Jodkalium in gleichen Wassermengen, so sind die Widerstände dieser Lösungen annähernd proportional den Moleculargewichten der gelösten Salze (Gesetz von Bouty). Hierauf gründet sich eine sehr bequeme Methode zur schnellen Gehaltsbestimmung von Gemischen, welche ausschliesslich aus zwei solchen analytisch schwer von einander zu scheidenden Salzen bestehen. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient der in Figur 276 abgebildete Apparat; da bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten am einfachsten das Telephon als Indicator verwandt wird, wird die Methode als Telephonanalyse bezeichnet.

Fig. 276.



Apparat zur Telephonanalyse.

Die Drähte dd führen den inducirten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmässig im Nebenraume aufgestellten Inductionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Inductionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraume aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0,6 bis 0,7 Ohm Widerstand gespeist. Der Messdraht m ist 1 m lang und genau kalibrirt. Die Drähte DD führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefässe W und W_1, cylindrische Glasgefässe von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen. Zwischen W und W_1 zweigt der Brückendraht b ab, welcher den Messdraht m mittelst des verschiebbaren Contactes c berührt. In den Brückendraht b ist das Bell'sche Telephon T eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch b fliesst. Da die Widerstände wässeriger Lösungen von der Temperatur ausserordentlich stark abhängig sind (die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt meist über 2 Procent für jeden Thermometergrad), so muss das Beobachtungszimmer möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Theile des Apparates, die beiden Widerstandsgefässe W und W_1, werden dadurch auf ganz gleichmässiger Temperatur gehalten, dass man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäss G einsenkt, welches mit einem Rührer R und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Um mittelst dieses Apparates telephonanalytisch z. B. Chlorkalium neben Bromkalium zu bestimmen, löst man 10,00 g chemisch reines Chlorkalium in reinem destillirten Wasser von Zimmertemperatur zum Liter. Mit dieser einprocentigen Lösung spült man die Gefässe W und W_1, sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in W und W_1 je 50 ccm davon ein, schliesst den Stromkreis und stellt den Contact c auf Tonminimum ein. Wenn man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefässe mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten constant und wiederholte Ablesungen differiren bei einiger Uebung nicht mehr als höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus zwei bis drei Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäss W ganz unverändert lässt, entleert man das Gefäss W_1 und beschickt es mit 50 ccm einer einprocentigen Bromkaliumlösung, nachdem man vorher Elektroden und Gefäss mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Bromkaliumlösung entsprechende Punkt am Messdraht bestimmt und auf der Scala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprocentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäss W_1 zu füllen und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergiebt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der von links nach rechts kalibrirten Scala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w_1 seien die Widerstände in den Gefässen W und W_1. Dann ergiebt sich das Verhältnis v dieser Widerstände aus der Gleichung:

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Bromkaliumgehalt des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Procentgehalt.

Ganz in derselben Weise lässt sich Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat (vgl. S. 589), Bromkalium neben Jodkalium und natürlich auch sehr leicht Chlorkalium neben Jodkalium bestimmen. Die einprocentigen Lösungen der reinen Salze, sowie der zu prüfenden Salzgemische werden am besten in Messkolben von Jenaer Geräthsglas hergestellt und in Gefässen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefässe müssen vor dem Gebrauch mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt.

Die absolute Grösse und das absolute Gewicht der Atome lässt sich bis jetzt nicht mit voller Schärfe bestimmen, indessen giebt die Physik in vielen ihrer Erscheinungen sehr gute Anhaltspunkte für eine annähernde Schätzung dieser Grössen. Aus einer Anzahl nach verschiedenen Methoden angestellter, mit einander übereinstimmender Berechnungen wissen wir, dass die Dimensionen der Atome sehr wahrscheinlich kleiner sind als $^1/_{1000000}$ mm (1 $m\mu$) und grösser als der zwanzigste Theil dieser Länge. Auf Tafel IV sind nach dem uns bekannten System der Grössenordnungen (S. 21) diese Werthe graphisch eingetragen, damit sie mit einer Anzahl anderer Entfernungen, mit den Grenzen der Sichtbarkeit, mit der Geschwindigkeit der Gasmolecüle und sonstigen irdischen und astronomischen Geschwindigkeiten verglichen werden können. Die absoluten Gewichte der Atome, welche auf Tafel IV keinen Platz gefunden haben, da hier nur Längenmaasse und Geschwindigkeiten verzeichnet werden konnten, sind aus der auf Seite 40 gegebenen Tabelle leicht zu berechnen. Da nach Maxwell 435 000 Trillionen Wasserstoffatome 1 g wiegen, so lässt sich das absolute Gewicht jedes Elementaratoms in Grammen leicht finden, indem man die zugehörige Zahl aus den Tabellen auf Seite 54 oder 65 mit $23 . 10^{-25}$ (dem Gewicht eines Wasserstoffatoms in Grammen) multiplicirt. Es ergiebt sich z. B., dass auch von den schwersten Atomen, denen des Urans, immer noch mehr als 1800 Trillionen auf 1 g gehen.



Ueber Gr

Grössen-ordnung

Entfernungen
(auf der Tafel schwarz eingetragen).

+ 18 α Entf. des Sterns α Centauri (nächster Fixstern) = 34.10

Abstand der Planeten von der Sonne in Millionen km.

+ 14 N = Neptun 4453, U = Uranus 2848, Sa = Saturn 1410,
+ 13 J = Jupiter 771, Ma = Mars 226, E = Erde 148, V = Ven
+ 12 Me = Merkur 76 Millionen km.

Radien (R) einiger Himmelskörper in Kilometern.

+ 10 R^s = Sonnenradius 692 650,
+ 9 R^J = Jupiterradius 72 000,
+ 8 R^e = Halbe grosse Axe der Erde 6377, R^m = Mondradius 1

Mond und Erde.

+ 10 Mo = Abstand des Mondes von der Erde 384 000 km,
+ 9 U^e = Erdumfang am Aequator 40 070 km.

Wellenlängen für Schall (T), Elektricität (E), Licht (Sp.).

+ 3 T^{to} = tiefster, hörbarer Ton (20 Schwingungen pro sec.) 16
+ 2 T^c = C, tiefster Ton der Bassstimme 5 m,
+ 1 T^a = Stimmgabelton (435 Schw.) 770 mm,
− 1 T^h = höchster hörbarer Ton (40 000 Schw.) 8 mm,
+ 2 El = elektrische Wellen beim Hertz'schen Fundamental
in Luft, 5 m.
− 5 Spectrum { A-Linie 0,760 μ, D-Linie 0,590 μ, H-Linie 0,3
a, d, h = halbe Wellenlängen.
+ 1 L^p = Länge des Sekundenpendels 0,99 m.

Grenzen der Visibilität.

− 2 Z = untere Grenze für das Zeichnen,
− 5 sp = untere Grenze für die Sichtbarkeit im Mikroskop.

Mikroskopische Objecte.

− 4 { B = Länge 2 — 5 μ, b = Dicke 0,5 μ pathogener Bacterien,
− 5 { Bl = Durchmesser der rothen Blutkörperchen 0,7 — 0,8 μ.

− 5 bis − 6 Mittlere Weglänge der Gasmoleküle.
(Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure.)
W^{h_2} = 0,17, W^{o_2} = 0,095, W^{n_2} = 0,089, W^{co_2} = 0,06 μ.

− 6 S = Dicke des schwarzen Flecks von Seifenblasen, 15 mμ,
− 6 O = Dicke der wellendichten Oelschicht auf Wasser, 50 mμ
− 7 O^1 = Dicke einer der bewegten Luft noch Widerstand en
setzenden Oelschicht auf Wasser, 2 mμ,
− 7 F = Dicke des Goldblättchens von Faraday, 5 mμ,
− 7 A^g = Abstand der Gasmoleküle 1 mμ,
− 8 D^g = Durchmesser der Gasmoleküle 0,1 — 0,15 mμ,
− 9 M^u = Untere Grenze der Molekulargrösse.

nungen.

Geschwindigkeiten
(auf der Tafel roth verzeichnet).

isen-ung **Wege, die Licht, Elektricität und Schall in gegebenen Zeiten zurücklegen.**

.7 L^j = Lichtjahr $9{,}5 \cdot 10^{12}$ km,
.5 L^t = Lichttag 25 920 Mill. km,
.4 L^{st} = Lichtstunde 1080 Mill. km,
.2 L^m = Lichtminute 18 Mill. km,
0 L^s = Lichtsecunde (gewöhnliches Maass der Lichtgeschwindigkeit) 300 000 km,
.0 E^s = Elektricitätsgeschwindigkeit in Eisendraht nach Siemens 244 000 km,
9 S^t = Schalltag 28 000 km,
4 S^s = Schallsecunde 330 m.

Wege, die die Planeten, Sonne und Mond in ihrer Bahn pro Secunde zurücklegen.

6 Me = Merkur 69, V = Venus 34,6, E = Erde 29,5 km,
6 Ma = Mars 23,9, J = Jupiter 12,9, So = Sonne 12 km,
5 Sa = Saturn 9,5, U = Uranus 6,7, N = Neptun 5,4 km,
4 Mo = Mond (um die Erde) 163 m.

Rotationsgeschwindigkeit, gemessen am Aequator.

6 J^1 = Geschw. eines Punktes des Jupiteräquators 12,4 km,
4 O_2 = „ „ „ „ Erdäquators 0,465 km.

Geschwindigkeit der Gasmoleküle bei 0° Temperatur.

5 H_2 = Wasserstoff 1859 m,
4 N_2 = Stickstoff oder Kohlenoxyd 497, O_2 = Sauerstoff 465, CO_2 = Kohlensäure 396 m.

Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse.

4 G^{88} = Infanteriegewehr Modell 88 (Kaliber 7,9 mm) 620, G^g = Guedesgewehr (österr.) 530, G^l = Langgranate der 15 cm Ringkanone 500, G^w = Werndlgewehr (österr.) 438, G^m = Mausergewehr 435 m.

Verschiedene irdische Geschwindigkeiten.

3 Sturm 50, Nv = Nervenerregung 30, Z = Schnellzug 22, R = Rennpferd 12,
2 F = Fussgänger 1,6 m.

Constanten der Massenanziehung.

2 g = Beschleunigung durch die Schwerkraft 9,8 m,
.2 j = specifische Anziehungsconstante 66 $m\mu\mu$.



ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

D.

E.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

X.

Y.

Z.

NAMENREGISTER.

Berichtigungen und Zusätze.

Seite 191, Zeile 13 v. oben statt „nitric acid" lies „nitrous acid".
„ 355, „ 10 v. unten statt „NH_4J" lies „PH_4J".
„ 720, „ 11 v. oben statt K = 38,72 lies 38,82.

Zu dem Abschnitt über Edelgase (S. 226 bis 239) ist hinzuzufügen, dass einige der das Argon begleitenden selteneren einatomigen Gase (S. 238) durch fractionirte Destillation und Krystallisation abgeschieden sind. Der leicht krystallisirende, verhältnismässig hochschmelzende Begleiter des Argons, der beim Filtriren der flüssigen Luft zurückbleibt (vergl. S. 244), hat den Namen Metargon erhalten. Krypton ist ein verhältnismässig hochsiedendes Edelgas, dessen Atomgewicht von Ramsay und Travers auf Kr = 80 geschätzt wird. Neon wird dagegen ein sehr flüchtiges Edelgas genannt, dessen Spectrum reich an orangerothen Linien ist. — Dewar glaubt das Helium verflüssigt zu haben, bei einer Temperatur, die dem Siedepunkte des Wasserstoffs nahe liegt.





